

# **Mikro-Raman Untersuchungen an FeSi unter Druck bis 34 GPa sowie an SmFeAsO<sub>0,8</sub>F<sub>0,2</sub> und EuFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub> unter Normaldruck**

Von der Fakultät für Elektrotechnik, Informationstechnik, Physik  
der Technischen Universität Carolo-Wilhelmina zu Braunschweig

zur Erlangung des Grades eines Doktors  
der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)

genehmigte Dissertation

von: Ivan Jursic  
aus: Herford

eingereicht am: 02.06.2014  
Disputation am: 22.10.2014

1. Referent: Prof. Dr. J. Schoenes  
2. Referentin: Prof. Dr. G. Zwicknagl

Druckjahr: 2015



## Vorveröffentlichungen der Dissertation

Teilergebnisse aus dieser Arbeit wurden mit Genehmigung der Fakultät für Elektrotechnik, Informationstechnik, Physik, vertreten durch die Mentorin oder den Mentor/die Betreuerin oder den Betreuer der Arbeit, in folgenden Beiträgen vorab veröffentlicht:

### Tagungsbeiträge

Ivan Jursic, Joachim Schoenes, Zbigniew Bukowski und Janusz Karpinski  
*Raman spectroscopic studies on single crystals of the iron-based superconductor  $\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$*   
DPG Frühjahrstagung, Dresden (2009)

Ivan Jursic, Ana Maria Racu, Dirk Menzel und Joachim Schoenes  
*Raman study of  $\text{FeSi}$  under high pressures up to 15 GPa*  
DPG Frühjahrstagung, Berlin (2008)

I. Jursic, D. Menzel, P. Popovich, A. Boris und J. Schoenes  
*Optical investigations on  $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Si}$  single crystals using Raman spectroscopy under high pressure and far-infrared ellipsometry*  
DPG Frühjahrstagung, Regensburg (2007)





# Inhaltsverzeichnis

<b>1. Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2. Ausgangsfragestellung</b>	<b>7</b>
2.1. FeSi . . . . .	7
2.2. FeSi – Itinerantes System oder Kondo-Isolator . . . . .	8
2.2.1. Itinerante Elektronen in FeSi . . . . .	8
2.2.2. FeSi als Kondo-Isolator . . . . .	10
2.2.3. Valenzfluktuationen in FeSi . . . . .	11
2.2.4. Die Bandlücke von FeSi . . . . .	13
2.3. Die Eisenpniktide $\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ und $\text{EuFe}_2\text{As}_2$ . . . . .	15
2.3.1. Allgemeines zu Eisenpniktid-Supraleitern . . . . .	15
<b>3. Der Raman-Effekt</b>	<b>19</b>
3.1. Grundlegendes zur Streuung von Licht in Festkörpern . . . . .	19
3.2. Die klassische Betrachtung . . . . .	22
3.3. Normalkoordinaten und Raman-Tensor . . . . .	24
3.4. Die quantenmechanische Betrachtung . . . . .	25
3.5. Der elektronische Raman-Effekt . . . . .	28
<b>4. Experimentelle Details</b>	<b>31</b>
4.1. Das Raman-Spektrometer . . . . .	31
4.2. Das Mikro-Raman-Spektrometer LabRam HR800 . . . . .	32
4.2.1. Der Kryostat KONTI vom Typ Mikro . . . . .	36
4.3. Die Diamantstempeldruckzelle . . . . .	36
4.3.1. Die Diamantstempeldruckzelle OmniDac-LT . . . . .	37
4.3.2. Die Diamantstempel . . . . .	39
4.3.3. Das Gasket . . . . .	41
4.3.4. Die Rubin-Fluoreszenz-Methode . . . . .	49
<b>5. Ergebnisse und Diskussion: FeSi</b>	<b>51</b>
5.1. Herstellung . . . . .	51
5.1.1. Kristallzucht von FeSi . . . . .	51
5.1.2. Untersuchungen zur Stöchiometrie . . . . .	53
5.2. Struktur von FeSi . . . . .	54
5.2.1. Kristallstruktur . . . . .	54
5.2.2. Anzahl und Symmetrietyp der Gitterschwingungen . . . . .	55
5.3. Polarisationsabhängige Raman-Messungen an FeSi . . . . .	56

5.4.	Temperaturabhängige Raman-Messungen an FeSi . . . . .	58
5.5.	Druckabhängige Raman-Messungen an FeSi . . . . .	62
5.5.1.	Der Grüneisen-Parameter in FeSi . . . . .	62
5.5.2.	Stabilität der B20-Struktur . . . . .	66
5.5.3.	Raman-Experimente an FeSi bei Drücken von bis zu 34 GPa . . . . .	67
<b>6.</b>	<b>Ergebnisse und Diskussion: <math>\text{SmFeAsO}_{0,8}\text{F}_{0,2}</math> und <math>\text{EuFe}_2\text{As}_2</math></b>	<b>73</b>
6.1.	$\text{SmFeAsO}_{0,8}\text{F}_{0,2}$ . . . . .	73
6.2.	Struktur und Faktorgruppenanalyse von $\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ . . . . .	73
6.2.1.	Struktur der 1111-Familie . . . . .	73
6.2.2.	Faktorgruppenanalyse zu $\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ . . . . .	74
6.3.	Polarisationsabhängige Raman-Messungen an $\text{SmFeAsO}_{0,8}\text{F}_{0,2}$ . . . . .	75
6.4.	Magnetische Eigenschaften und Bestimmung der Sprungtemperatur . . . . .	77
6.5.	Temperaturabhängige Raman-Messungen an $\text{SmFeAsO}_{0,8}\text{F}_{0,2}$ . . . . .	78
6.6.	$\text{EuFe}_2\text{As}_2$ . . . . .	83
6.7.	Faktorgruppenanalyse von $\text{EuFe}_2\text{As}_2$ . . . . .	84
6.7.1.	Die Kristallstruktur und Gitterschwingungen von $\text{EuFe}_2\text{As}_2$ bei Raumtemperatur . . . . .	84
6.7.2.	Kristallstruktur und Faktorgruppenanalyse von $\text{EuFe}_2\text{As}_2$ bei tiefen Temperaturen . . . . .	86
6.8.	Polarisationsabhängige Raman-Untersuchungen an $\text{EuFe}_2\text{As}_2$ . . . . .	88
6.9.	Winkelabhängige Raman-Messungen an $\text{EuFe}_2\text{As}_2$ . . . . .	89
6.10.	Magnetische Eigenschaften von $\text{EuFe}_2\text{As}_2$ . . . . .	90
6.11.	Temperaturaufgelöste Raman-Messungen an $\text{EuFe}_2\text{As}_2$ . . . . .	92
<b>7.</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>97</b>
<b>A.</b>	<b>Symmetrie und gruppentheoretische Grundlagen</b>	<b>101</b>
A.1.	Symmetrie von Molekülen und Festkörpern . . . . .	101
A.2.	Raumgruppen und Faktorgruppen . . . . .	102
A.3.	Notationen der Raumgruppen . . . . .	103
A.4.	Wyckoff-Positionen . . . . .	104
A.5.	Darstellung von Gruppen . . . . .	105
A.5.1.	Charakter von Darstellungen . . . . .	106
A.6.	Klassifizierung von Schwingungen . . . . .	106
A.7.	Faktorgruppenanalyse . . . . .	108
<b>B.</b>	<b>Das Hermann-Mauguin Symbol</b>	<b>111</b>
<b>C.</b>	<b>Charaktertafeln</b>	<b>113</b>
C.1.	Charaktertafeln für die Punktgruppe T des FeSi . . . . .	113
C.2.	Charaktertafeln für die Raumgruppen der Eisenpniktide . . . . .	113
	<b>Danksagung</b>	<b>115</b>

---

<b>Lebenslauf</b>	<b>137</b>
<b>Veröffentlichungen</b>	<b>139</b>



# 1. Einleitung

In einführenden Werken zur Festkörperphysik wird die Raman-Spektroskopie meist als Mittel zur Untersuchung von Phononen und der Symmetrie von Kristallen vorgestellt. Dies liegt unter anderem darin begründet, dass es sich bei dem Prozess der Raman-Streuung um inelastische Streuung von Photonen an Quasiteilchen handelt und dies sich sehr einfach mit Hilfe von Energie- und Impulserhaltung beschreiben lässt [1]. In dieser Arbeit wird ausschließlich die Streuung an Phononen betrachtet. Die Phononen können jedoch nicht als losgelöst von der elektronischen Struktur des Kristalls gesehen werden. Die Rückstellkräfte für die Schwingungen der Atome sind durch die Ladungsverteilungen im Kristall bestimmt [2]. Die Anharmonizität des Kristallpotentials bestimmt die Gitterkonstante des Kristalls und somit die Phononenfrequenz [3]. Wegen der Elektron-Phonon-Kopplung erlaubt die Raman-Spektroskopie somit nicht nur Aussagen über die Phononen, sondern auch in gewissem Maße Aussagen über elektronische Eigenschaften.

Dies wird hier an den Materialsystemen FeSi sowie an den Eisenpniktiden  $\text{SmFeAsO}_{0,8}\text{F}_{0,2}$  und  $\text{EuFe}_2\text{As}_2$  gezeigt. Diese Klassen zeigen Eigenschaften, die für Fe-Verbindungen außergewöhnlich sind. Gewöhnlich sind Fe und seine Verbindungen magnetisch. FeSi, das schon länger bekannt ist, bildet da eine Ausnahme und wurde als erstes konzentriertes Kondo-System mit 3d-Elektronen, statt der üblichen 4f- und 5f-Elektronen, bezeichnet. Ebenso ungewöhnlich sind die Eisenpniktide, in welchen Supraleitung gefunden wurde [4, 5].

Während in FeSi bereits eine ausgeprägte Elektron-Phonon-Kopplung gezeigt wurde [6], wird in Eisenpniktid-Verbindungen die Bedeutung der Elektron-Phonon-Kopplung noch kontrovers diskutiert. Zunächst deuteten Rechnungen darauf hin, dass die Elektron-Phonon-Kopplung dort nicht von Bedeutung für die Bildung von Cooper-Paaren ist [7]. Neuere Rechnungen zeigen jedoch, dass durch Magnetismus der Eisenpniktid-Verbindungen die Elektron-Phonon-Kopplung stärker wird [8]. Raman-Experimente an  $\text{SrFe}_2\text{As}_2$ ,  $\text{Sr}_{0,85}\text{K}_{0,15}\text{Fe}_2\text{As}_2$  und  $\text{Ba}_{0,72}\text{K}_{0,28}\text{Fe}_2\text{As}_2$  bestätigen eine nicht zu vernachlässigende Elektron-Phonon-Kopplung in den Eisenpniktid-Verbindungen [9].

Da durch die Untersuchung der Phononen Aussagen über das korrelierte Elektronensystem getroffen werden können, erlaubt die Raman-Spektroskopie Untersuchungen zu den grundlegenden Wechselwirkungen in diesen Systemen. Kondo-Isolatoren sind empfindlich auf Änderungen der interatomaren Abstände. Daher wird FeSi bei hohen Drücken untersucht. Die Rolle der Elektron-Phonon-Kopplung in den Eisenpniktid-Verbindungen  $\text{SmFeAsO}_{0,8}\text{F}_{0,2}$  und  $\text{EuFe}_2\text{As}_2$  wird durch tem-

peraturabhängige Raman-Untersuchungen näher betrachtet, da die elektronischen Eigenschaften in diesen Systemen temperaturabhängig sind. Während für  $\text{SmFeAsO}_{0,8}\text{F}_{0,2}$  die Sprungtemperatur  $T_c$  von besonderem Interesse ist, ist es für  $\text{EuFe}_2\text{As}_2$  die Temperatur  $T_S$ , bei der sich das Spin-Dichte-Wellen Gap öffnet. Die Änderungen der elektronischen Struktur, die mit beiden Übergängen einher gehen, sollten bei nicht vernachlässigbarer Elektron-Phonon-Kopplung für beide Verbindungen in den Raman-Spektren sichtbar sein.

Diese Arbeit ist so aufgebaut, dass zunächst die Ausgangsfragestellungen zu FeSi sowie den Eisenpniktiden  $\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$  und  $\text{EuFe}_2\text{As}_2$  geschildert werden (Kap. 2). Dem folgt eine Einführung in die Grundlagen der Raman-Streuung (Kap. 3). Diese wird kurz gehalten, da es bereits ausführliche Beschreibungen dazu in der Literatur gibt [10–12].

Die Raman-Messungen an FeSi wurden unter Drücken von bis zu 34 GPa durchgeführt. Dieser Druck wird mit einer Diamantstempel-Druckzelle erreicht. In der Beschreibung der experimentellen Details (Kap. 4) wird, neben der Beschreibung des verwendeten Raman-Spektrometers, daher verstärkt auf die Grundlagen und den Umgang mit Diamantstempel-Druckzellen eingegangen. Experimente unter hohen Drücken werden ausschließlich in solchen Zellen mit Diamantstempeln durchgeführt, auch wenn es Trends gibt, diese durch SiC und Ähnliches für Experimente bis 50 GPa zu ersetzen [13]. Experimente unter hohen Drücken erlauben aufschlussreiche Einsichten insbesondere von Korrelationseffekten [2], da diese meist eine sehr starke Abhängigkeit von den interatomaren Abständen aufweisen. Es gibt zwar Übersichtsbücher und Artikel zu Diamantstempel-Druckzellen, z. B. [14–16], eine vollständige Beschreibung zum Einstieg in dieses Gebiet gibt es jedoch nicht. Daher soll hier auch verstärkt auf die Grundlagen zur Durchführung von Experimenten mit Druckzellen eingegangen werden.

Nach der Beschreibung der experimentellen Details folgt das Kapitel über FeSi (Kap. 5). FeSi ist eine binäre intermetallische Verbindung, die schon seit langem kontrovers diskutiert wird.

Dies rührt daher, dass FeSi unkonventionelles Verhalten zeigt, welches Ähnlichkeiten zu sog. Kondo-Isolatoren, wie z. B.  $\text{Ce}_3\text{Bi}_4\text{Pt}_3$  und  $\text{SmB}_6$  aufweist [17, 18]. Kondo-Isolatoren zeichnen sich dadurch aus, dass sie eine sehr kleine Bandlücke von 0,01 bis 0,1 eV besitzen, welche aufgrund der Wechselwirkung von stark lokalisierten f-Zuständen nahe der Fermi-Kante mit delokalisierten Zuständen entsteht. Die Bänder an dem Gap haben eine hohe Zustandsdichte und nur eine sehr kleine Bandbreite.

FeSi ist im Grundzustand ein diamagnetischer Halbleiter. Bei steigenden Temperaturen zeigt FeSi paramagnetisches Verhalten und eine schlechte metallische Leitfähigkeit [19]. Bei 500 K besitzt die Suszeptibilität ein Maximum und nimmt danach, einem Curie-Weiss-Gesetz folgend, ab [20, 21]. In [21] gibt es zwei Modelle, um

dieses Verhalten zu erklären. Bei dem ersten werden zwei schmale Bänder am Gap verwendet. Um die Ergebnisse der Experimente beschreiben zu können, muss die Bandbreite jedoch verschwindend gering sein. Da dies physikalisch nicht sinnvoll ist, wurde dieses Modell verworfen und ein Modell favorisiert, bei dem es zwei Zustände mit  $S = 0$  und  $S = 1/2$  gibt, welche durch ein kleines Gap von 750 K getrennt sind. Mit diesem Modell lassen sich die experimentellen Ergebnisse ebenfalls beschreiben.

Eine weitere Beschreibung der magnetischen Eigenschaften von FeSi beinhaltet Spin-Fluktuationen [22]. Dieses Modell beschreibt die Suszeptibilität als Band-Halbleiter mit einem kleinen Gap und Bandbreiten von 1 eV. Die Spin-Fluktuationsrate ist nicht konstant. Sie nimmt zu niedrigen Temperaturen zu und aufgrund einer negativen Kopplung von Fluktuationsmoden sinkt die Suszeptibilität. Bei steigenden Temperaturen wird die Fluktuationsamplitude, aufgrund von positiver Modenkopplung, abgeschwächt und beschreibt somit die Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilität. Neutronenstreuexperimente wurden so interpretiert, dass sie diese Theorie unterstützen, da dort thermisch angeregte Elektronen gemessen wurden [23]. Die Spin-Fluktuationen in dem Kondo-Isolator  $\text{Ce}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Sn}$  zeigen große Ähnlichkeit zu denen von FeSi [24]. Daher wurde FeSi zu den Kondo-Isolatoren gezählt, wobei es der erste Fall wäre, bei dem  $d$ -Elektronen von einem Übergangsmetall für das Kondo-Isolator-Verhalten verantwortlich sind und nicht  $4f$  oder  $5f$ -Elektronen von einem Lanthanoid bzw. Actinoid.

Untersuchungen zur optischen Leitfähigkeit zeigen, dass sich FeSi unterhalb von 100 K wie ein Halbleiter und oberhalb von 250 K wie ein schlechtes Metall verhält [25]. Es wird eine Bandlücke von 60 meV ( $\approx 600$  K) bestimmt. Der Unterschied zwischen der Größe der Bandlücke und der Temperatur, bei der die Bandlücke aufgefüllt ist, lässt sich nicht im Rigid-Band-Modell und der Fermi-Dirac-Statistik erklären und deutet auf eine unkonventionelle Bandlücke hin [26]. Die Beobachtung der Leitfähigkeit zeigte außerdem, dass das spektrale Gewicht nicht erhalten, sondern erst bei Energien, die deutlich größer als die Bandlücke sind, wiederhergestellt ist [25]. Dies ist ebenfalls nicht im Bild eines konventionellen Halbleiters zu erklären und führte dazu, dass FeSi zu den Kondo-Isolatoren gezählt wurde.

Ein-Teilchen-Rechnungen, welche die Lokale-Dichte-Näherung (LDA) verwenden, ergeben einen unmagnetischen Halbleiter, dessen Bandlücke nur ein wenig größer als die aus Experimenten bestimmte Größe ist [27]. Sowohl die Einführung einer Coulomb-Abstoßung (LDA+U), als auch einer Temperaturabhängigkeit in den Rechnungen, ergeben, dass FeSi nahe an einer ferromagnetischen metallischen Phase ist [27, 28]. Es ergeben sich dabei aber zu große Bandbreiten ( $\approx 1$  eV), um die experimentellen Ergebnisse zu beschreiben [21]. Um diese Ergebnisse besser zu beschreiben, wurden daher andere Möglichkeiten vorgeschlagen wie es zu schmalen Bändern am Gap in FeSi kommen kann [29, 30]. Dabei handelt es sich um zwei lokalisierte Hubbard-Bänder, die miteinander koppeln, was zu einer starken Renormalisierung führt.

Die direkteste Methode, um die elektronische Struktur zu bestimmen, ist die Photoemission (ARPES). Zusammen mit LDA-Rechnungen wurde gezeigt, dass nahe der Fermi-Energie Fe-3d-Zustände sind. Die Bänder nahe der Fermi-Energie sind durch die Korrelationen der Elektronen stark renormalisiert [31–34]. Obwohl starke Korrelationen vorliegen, handelt es sich bei FeSi also nicht um einen Kondo-Isolator, sondern um einen Halbleiter der, mit Erweiterungen, im Einteilchen-Bild beschrieben werden kann.

Korrelationen weisen eine starke Abhängigkeit von den Abständen der Atome im Kristall auf [2]. Daher wurden an FeSi-Einkristallen Raman-Untersuchungen in einer Diamantstempeldruckzelle bis zu einem Druck von 34 GPa durchgeführt. Diese Ergebnisse werden mit temperaturabhängigen Raman-Messungen verglichen, um Aussagen über die Bandlücke machen zu können.

Die Entdeckung von Supraleitung in LaOFeP erregte große Aufmerksamkeit, obwohl das  $T_c$  mit ca. 7 K relativ gering war [35]. Als dann Supraleitung mit einer höheren Sprungtemperatur in LaFeAsO<sub>1-x</sub>F<sub>x</sub> ( $T_c = 26$  K) entdeckt wurde [4], führte das zu Untersuchungen an vielen weiteren Verbindungen mit ähnlichem Aufbau, bei denen oft ebenfalls Supraleitung beobachtet wird.

Aufgrund der großen Anzahl werden die Verbindungen in Familien aufgeteilt. Die Verbindungen LaOFeP und LaFeAsO<sub>1-x</sub>F<sub>x</sub> gehören dabei zur 1111-Familie. Diese zeichnen sich dadurch aus, dass sie eine tetragonale Schichtstruktur haben, bei der es abwechselnd eine FeAs-Ebene und eine RO-Ebene (R = Seltenerdmetall) gibt. Die Ausgangsverbindungen sind dabei *schlechte* Metalle und bei 150 bis 200 K öffnet sich ein Spin-Dichte-Wellen-Gap, d.h. es kommt zu magnetischer Ordnung [36]. Mit Dotierung wird dieses Gap unterdrückt und es tritt Supraleitung auf. Das Dotieren kann dabei sowohl als Elektron- als auch als Loch-Dotierung erfolgen, d. h. es tritt Supraleitung auf, wenn O teilweise durch F ersetzt wird [4], aber auch bei einem Sauerstoffdefizit [37], wenn das Seltenerdmetall teilweise substituiert wird [38] und wenn Fe durch Co ersetzt wird [39].

Eine wichtige Familie bei den Eisenpniktid-Supraleitern ist die 122-Familie, mit zwei Lagen FeAs pro Einheitszelle und einer Lage aus Erd-Alkali-Metall dazwischen (allgemeine Formel: RFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub> mit dem Erd-Alkali-Metall R) [40, 41]. Wie bei der 1111-Familie kann nach Substituieren von Fe durch Co bzw. dem Erd-Alkali-Metall Supraleitung beobachtet werden [42, 43]. Das Interesse an dieser Familie ist auch darin begründet, dass diese Verbindung sich als relativ große Einkristalle (Größe ca. 3x3x0,2 mm<sup>3</sup>) herstellen lassen [44]. Untersuchungen bei der 1111-Familie werden häufig an Pulvern bzw. an kleinen Einkristallen im Pulver durchgeführt (Größe ca. 50x50x20 μm<sup>3</sup>). Außerdem gibt es noch die 111-Familie, RFeAs (z. B. LiFeAs[45]). In dem Zusammenhang der Supraleitung in Eisenpniktid-Verbindungen wird auch FeSe<sub>x</sub>T<sub>1-x</sub> [46] genannt, obwohl diese Verbindung kein Pniktogen enthält. Im Allgemeinen ist es daher sinnvoll, nicht von Eisenpniktid-Supraleitern zu reden, sondern von Fe-basierten Supraleitern.



Trotz der zahlreichen Funde ist der Kopplungsmechanismus, der zur Supraleitung führt, nicht eindeutig geklärt. Da das Spin-Dichte-Wellengap unterdrückt wird und erst danach die Supraleitung auftritt, wird vermutet, dass es sich um eine Art von magnetischer Kopplung handelt [47]. Die Phononen scheinen eine untergeordnete Rolle zu spielen, da Rechnungen nur eine sehr kleine Elektron-Phonon-Kopplung ergeben ( $\lambda = 0,21$  für  $\text{LaFeAsO}$ [7]).

In dieser Arbeit werden Einkristalle von Eisenpniktid-Supraleitern bzw. deren Ausgangsverbindung mit Raman-Spektroskopie untersucht. Dabei handelt es sich um Einkristalle von  $\text{SmFeAsO}_{0,8}\text{F}_{0,2}$  und  $\text{EuFe}_2\text{As}_2$ .  $\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$  ist unter den Fe-basierten Supraleitern von besonderem Interesse, da es unter ihnen mit 55 K die höchste kritische Temperatur besitzt [5].  $\text{EuFe}_2\text{As}_2$  ist ein Sonderfall der 122-Familie, da es kein Erd-Alkali-Metall enthält und besondere magnetische Eigenschaften hat. So zeigt es nicht nur ein Spin-Dichte-Wellengap, sondern auch antiferromagnetische Kopplung der Eu-Atome bei tiefen Temperaturen [46, 48]. In der supraleitenden Verbindung  $\text{EuFe}_2(\text{As}_{0,7}\text{P}_{0,3})_2$  wird neben der Supraleitung mit einer Sprungtemperatur von 26 K sogar Ferromagnetismus beobachtet [49]. Die magnetische Ordnung setzt dabei unterhalb von 20 K ein.

Von beiden Verbindungen werden die magnetischen Eigenschaften untersucht. Bei  $\text{SmFeAsO}_{0,8}\text{F}_{0,2}$  geschieht dies, um die kritische Temperatur mit Hilfe des Meissner-Ochsenfeld-Effekts zu bestimmen. Beim  $\text{EuFe}_2\text{As}_2$  werden die verschiedenen magnetischen Beiträge, die Ordnung des Eu und das Öffnen des Spin-Dichte-Wellengaps aufgeschlüsselt. Die Symmetrie und die Temperaturabhängigkeit der Raman-Verschiebung von beiden Verbindungen wird bestimmt und mit den magnetischen bzw. supraleitenden Eigenschaften verglichen.



## 2. Ausgangsfragestellung

### 2.1. FeSi

FeSi ist eine binäre intermetallische Verbindung die seit langem wegen ihrer ungewöhnlichen Eigenschaften bekannt ist. Dazu zählen im Besonderen die anormalen magnetischen Eigenschaften. Während Fe-Verbindungen für gewöhnlich magnetisch sind, ist FeSi im Grundzustand diamagnetisch und die Suszeptibilität nimmt mit steigender Temperatur zu. Bei 500 K durchläuft sie ein Maximum und fällt danach, einem Curie-Weiss-Gesetz folgend, ab [21]. Unterhalb von 500 K wurden weder mit Neutronenstreuexperimenten [50] noch mit  $^{29}\text{Si}$ -NMR und Mössbauer-Experimenten [51] Anzeichen für antiferromagnetische Ordnung gefunden. Bei Temperaturen von 200 K bis 500 K besitzt die Suszeptibilität ihre maximale Steigung. In diesem Bereich zeigt sich auch eine Anomalie in der spezifischen Wärme von FeSi [21]. Es ergibt sich dort ein breites Maximum, wenn man den elektronischen Beitrag zur spezifischen Wärme in FeSi betrachtet.

FeSi ist ein Halbleiter mit einer sehr kleinen Bandlücke. Verschiedene Methoden zur Bestimmung der Bandlücke ergeben jedoch keine konsistenten Werte. So liefern Experimente zur optischen Leitfähigkeit einen Wert von 80 meV [52] bzw. 60 meV [25]. Wir ermittelten mittels Photoemission einen Wert für die Bandlücke von 28 meV [31]. Mit Hilfe von Infrarot-Ellipsometrie haben wir eine direkte Bandlücke von 73 meV und eine indirekte von 10 meV bestimmt [34]. Neben der ermittelten Größe der Bandlücke in den optischen Experimenten liefert auch eine Verschiebung des spektralen Gewichts Grund zu Diskussionen [25, 53].

Die theoretische Beschreibung der Beobachtungen zu FeSi ist ebenfalls nicht einheitlich und es gibt mehrere Ansätze zur Erklärung der unkonventionellen Eigenschaften. Aufgrund der ungewöhnlichen Eigenschaften kam seit den 90er Jahren die Diskussion auf, ob es sich bei FeSi um den ersten konzentrierten Kondo-Isolator handelt, bei dem die 3d-Elektronen von Bedeutung sind und nicht, wie üblich, 4f- und 5f-Elektronen [54].

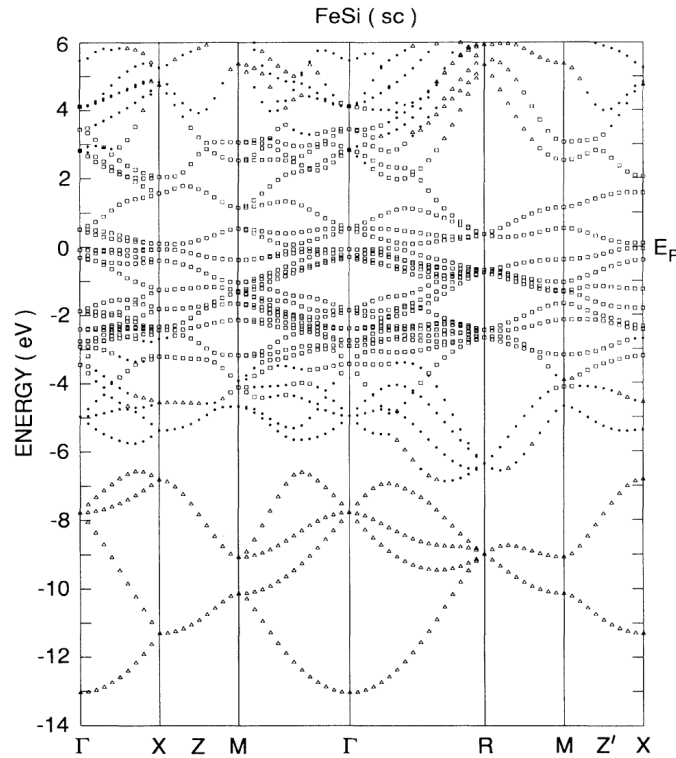


Abbildung 2.1.: Teil der Ergebnisse zu den Rechnungen der Bandstruktur von FeSi aus [27]. Die LAPW-Rechnungen ergeben eine Bandlücke von 110 meV.

## 2.2. Die Beschreibung der Elektronen in FeSi – Itinerantes System oder Kondo-Isolator?

### 2.2.1. Itinerante Elektronen in FeSi

Zur Beschreibung der magnetischen Eigenschaften und der spezifischen Wärme von FeSi wurde von Jaccarino et. al ein Modell verwendet, in dem der unmagnetische Grundzustand durch ein Spin-Gap von einem lokalen magnetischen Zustand getrennt ist [21]. In diesem Modell werden zwei Bänder mit nicht-wechselwirkenden Elektronen angenommen, die symmetrisch um die Fermi-Energie liegen. Diese Bänder sind durch eine Bandlücke von 130 meV getrennt. Jedes Band enthält zwei Elektronenzustände und die Bandbreite soll deutlich kleiner als die Bandlücke sein. Es ergeben sich jedoch Bandbreiten die so klein sind, dass sie physikalisch nicht sinnvoll sind.

Es wurden daher in der Literatur weitere Versuche unternommen, die Bandstruktur von FeSi zu berechnen. Bei einem Ansatz wurde dies mit First-principles-Lokale-Dichte-Näherung (LDA) Rechnungen getan [27]. Um die Energiebänder der

FeSi-Struktur zu bestimmen, wurde eine skalar-relativistische Version der Linear-Augmented-Plane-Wave (LAPW) Methode angewandt, wobei Effekte aufgrund von Korrelationen und Austausch berücksichtigt werden. Nach diesen Rechnungen ergibt sich eine andere Zustandsdichte als Jaccarino *et. al* [21] für die Beschreibung der Suszeptibilität von FeSi angenommen haben.

Nach den LDA-Rechnungen ergeben sich tiefe Si (3s) Bänder mit Bindungsenergien von -6 bis -13 eV. Darüber liegen Si/Fe-Hybridbänder ( $\sim$ -6 bis -3 eV). Wie in Abb. 2.1 zu sehen ist, liegen um die Bandlücke die Fe (3d) Bänder (-3 bis 3 eV), während weitere hybridisierte Bänder mit Si (3p) Charakter bei noch höheren Energien liegen. Es ergibt sich eine minimale indirekte Bandlücke von 110 meV und eine direkte von 140 meV. Die vielen Maxima des Valenzbandes (bzw. Minima des Leitungsbandes) in der Nähe der Bandlücke deuten auf eine hohe Zustandsdichte bei den Bandkanten, was zu einer starken Zunahme der Zustandsdichte durch kleine Energieänderungen führt. Die Bandbreite ergibt sich in diesen zu 0,5 eV, d. h. ungefähr das Fünffache der Bandlücke. Damit ist die berechnete Größe der Bandlücke ähnlich zu dem Modell von Jaccarino *et. al.* [21], die Bandbreiten sind jedoch verschieden. Die Rechnungen aus [27] können somit die experimentellen Ergebnisse des Temperaturverhaltens aus [21] nicht wiedergeben, da als Ergebnis der Rechnungen die Bandbreiten größer als das Gap sind und die Bänder nur ein Elektron pro Fe enthalten. Eine Möglichkeit zur Korrektur der LDA-Rechnungen ist die Einführung von elektronischen Korrelationen, welche zu einer Renormalisierung der Bandbreiten führt. Es wird nicht angenommen, dass diese Renormalisierung bis zu hohen Temperaturen bestand hat und Dichte-Molekularfeld-Rechnungen (DMFT) zeigen, dass es eine Lücke in der Spektralfunktion gibt, welche typisch für kovalente Isolatoren ist, d.h. Band-Isolatoren [55].

Bei einem anderen, ähnlichen Ansatz wird FeSi im Grundzustand als nahezu ferromagnetischer Halbleiter angesehen [56]. In diesem Bild gibt es Spin-Fluktuations-Moden die aufgrund ihrer Kopplung zu einer Renormalisierung der magnetischen Suszeptibilität führen [57, 58]. Die magnetische Suszeptibilität, im Speziellen das Curie-Weiss-Verhalten bei hohen Temperaturen, und die spezifischen Wärme lassen sich in diesem Bild qualitativ gut beschreiben [59, 60].

Die in diesem Modell angenommene konstante Kopplung der Moden und die kleine Fluktuations-Amplitude treffen im Fall des FeSi jedoch nicht zu [22]. Eine einheitliche Beschreibung der Tieftemperatur- und Hochtemperatureigenschaften gelingt durch die Einführung einer temperaturabhängigen Kopplung der Fluktuations-Moden, welche eine temperaturabhängige Amplitude der Spin-Fluktuationen bedeutet. In diesem Modell von Takahashi *et. al* lassen sich die Experimente zur magnetischen Suszeptibilität und spezifischen Wärme in FeSi beschreiben [22].

Neben dem Spin-Fluktuations-Modell sprechen die guten Ergebnisse von ab-initio LDA- und Dichte-Funktional-Rechnungen (DFT) für eine Beschreibung von FeSi in einem itineranten Bild. So geben LDA-Rechnungen gut den halbleitenden Grundzustand mit einer Bandlücke von  $\sim$ 0,1 eV wieder [27, 28, 30].

Die experimentell bestimmte elektronische und Kristallstruktur von FeSi wird über DFT-Rechnungen ebenfalls bestätigt [61, 62]. Damit der magnetische, angeregte Zustand wiedergegeben werden kann, müssen die LDA-Rechnungen um eine Coulomb-Wechselwirkung  $U$  erweitert werden [63]. In diesen Rechnungen ist der Wert für  $U$  jedoch unrealistisch groß. Eine DFT-Methode unter Einbezug von nicht-lokalem Austausch liefert realistischere Werte [64, 65].

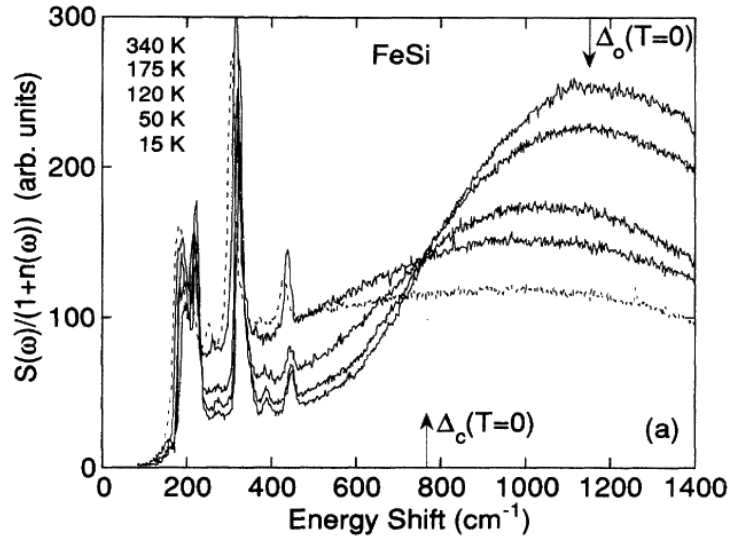
Experimente zur Photoemission in FeSi unterstützen die Beschreibung von FeSi in einem itineranten Modell [31–33]. Photoemission ist die direkteste Methode, um die elektronische Struktur zu bestimmen. Wenn in den Rechnungen eine Renormalisierung der Bänder in der Nähe der Fermi-Energie aufgrund von Korrelationen berücksichtigt wird, so zeigt sich eine gute Übereinstimmung zwischen den LDA-Rechnungen und dem Experiment. Anzeichen für eine Kondo-Resonanz sind nicht zu beobachten. Diese wäre jedoch zu erwarten, wenn FeSi ein Kondo-Isolator wäre.

### 2.2.2. FeSi als Kondo-Isolator

Die Ähnlichkeiten zu Seltenerdmetall-Verbindungen wie CeNiSn, SmB<sub>6</sub> und Ce<sub>3</sub>Bi<sub>4</sub>Pt<sub>3</sub>, welche zur Klasse der Kondo-Isolatoren zählen, reichte oft schon aus, dass auch FeSi zu dieser Gruppe von Materialien gezählt wurde [24, 54, 66]. Diesen Verbindungen ist gemein, dass sie im Grundzustand unmagnetisch sind und eine kleine Bandlücke  $\Delta < 100$  meV besitzen. Zusätzlich ist der Verlauf der magnetischen Suszeptibilität und des elektrischen Widerstandes von FeSi ähnlich zu diesen Systemen.

Bei Kondo-Isolatoren handelt es sich um Systeme mit lokalisierten magnetischen Momenten, welche durch die Leitungselektronen abgeschirmt sind. Dies führt zu dem unmagnetischen Grundzustand und thermisch aktiviertem Magnetismus, da ab einer kritischen Temperatur die Momente nicht mehr abgeschirmt sind [25, 54]. Die Bandlücke in diesen Systemen ergibt sich durch eine Hybridisierung der f-Elektronen des Seltenerdmetalls mit den Leitungselektronen [66]. Entsprechend der Seltenerdmetall-Kondo-Isolatoren sollte FeSi der erste Fall eines Übergangs-Metall-Kondo-Isolators sein, in dem die d-Elektronen lokalisiert sind. Diese Annahme wird dadurch gestützt, dass die Bandbreiten in den Ein-Teilchen Bandstruktur-Rechnungen um einen Faktor 100 zu breit sind [27].

In früheren Messungen der optischen Leitfähigkeit wurde die Annahme, dass es sich bei FeSi um einen Kondo-Isolator handelt, bestärkt. So wurde aus Reflektivitätsmessungen auf eine Öffnung der Bandlücke bei tiefen Temperaturen geschlossen [25]. Dieses Öffnen spiegelt sich in der Abnahme des spektralen Gewichts bei niedrigen Energien wider. Das fehlende spektrale Gewicht erscheint jedoch nicht direkt oberhalb der Bandlücke wieder, sondern ist über einen Energiebereich verteilt, der mit einer Größe im Elektronenvolt-Bereich wesentlich größer als die Bandlücke selbst ist. Zur Erklärung dieses Verhaltens wird eine starke Elektron-Elektron-



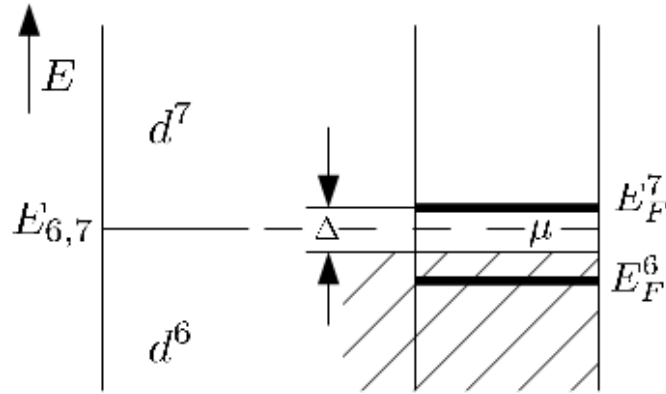
**Abbildung 2.2.:** Raman-Spektrum von FeSi aus [18].  $\Delta_c$  ist die charakteristische Energie der Bandlücke.

Wechselwirkung bzw. eine Bandbreite ähnlich zu Schwere-Fermionen-Systemen, besonders zu solchen mit Kondo-Verhalten, herangezogen [25]. Zusätzlich zur Verschiebung des spektralen Gewichts ist die Temperaturabhängigkeit der Größe der Bandlücke anomal. Die Bandlücke schließt sich in dem Modell eines konventionellen Halbleiters mit thermischer Aktivierung der Ladungsträger bei zu kleinen Temperaturen. Beides führte dazu, dass FeSi als Kondo-Isolator betrachtet wurde [25].

In Raman-Untersuchungen wurde ebenfalls die Entwicklung der Bandlücke mit der Temperatur untersucht [18]. Dort wurde, wie in den Ellipsometrie-Messungen, ein ungewöhnlich schnelles Schließen der Bandlücke beobachtet. Außerdem wurde noch ein Verschieben des spektralen Gewichts bei tiefen Temperaturen beobachtet (Abb. 2.2). Das Verhalten der charakteristischen Energie  $\Delta_c$  und die im Vergleich dazu geringe Temperatur, bei der die Bandlücke sich schließt, sind ebenfalls im Kondo-Isolator SmB<sub>6</sub> zu finden [67], und wegen dieser Ähnlichkeit wurde FeSi der Kategorie der Kondo-Isolatoren zugeordnet.

### 2.2.3. Valenzfluktuationen in FeSi

Für FeSi wurde auch der Ansatz von Valenzfluktuationen vorgeschlagen [68]. Im Rahmen des Anderson-Gitter-Modells wurde gezeigt, dass in isolierenden Seltenerdmetall-Verbindungen kein Kondo-Gitter vorliegt, sondern die Seltenerdmetall-Ionen sich in einem gemischt-valenten Zustand befinden müssen [69]. Die mit der gemischten Valenz einhergehenden Ladungsfluktuationen widersprechen den Annahmen, die zur Herleitung für den Fall eines Kondo-Gitters notwendig sind.



**Abbildung 2.3.:** Modell zur Erklärung der gemischten Valenz in FeSi nach [68].

Die metallischen Schwere-Fermionen-Verbindungen wie  $\text{UPt}_3$  und  $\text{CeCu}_2\text{Si}_2$  lassen sich gut mit Hilfe des Anderson-Gitter-Modells beschreiben [69]. Es werden dabei vernachlässigbare Ladungsfluktuationen angenommen, und es ergibt sich eine magnetische Ordnung der Ionen über die Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida-Wechselwirkung (RKKY). In den isolierenden Verbindungen hingegen befinden sich die Seltenerdmetall-Ionen in gemischter Valenz, und bis auf die Ausnahme des  $\text{TmSe}$  ist der magnetische Grundzustand nicht zu beobachten. Ein bekannter Vertreter der gemischt-valenten Isolatoren ist  $\text{SmB}_6$  [70].

Im Bild der Valenzfluktuationen ergibt sich für FeSi ein Grundzustand  $\text{Fe}^{2+}$  ( $3d^6$ ) mit einer kleinen Hybridisierung mit Si-Zuständen. Das Bahnmoment ist gequencht und der Spin ist  $S=0$ . Der erste angeregte Zustand ist  $\text{Fe}^{1+}$  ( $3d^7$ ) mit einer Hybridisierung mit Si und einem Spin  $S=3/2$  (s. Abb 2.3).

Die Energie  $E_{6,7}$ , die die Grenze vom Grundzustand  $\text{Fe}^{2+}$  zum angeregten Zustand  $\text{Fe}^{1+}$  ist, liegt in der Nähe des chemischen Potentials  $\mu$ . Die Hybridisierung der Fe-Zustände mit den Si-Zuständen führt dazu, dass das chemische Potential sich innerhalb der Bandlücke  $\Delta$  befindet. Die Energien  $E_F^6$  und  $E_F^7$  sind die Fermi-Energien für die Zustände  $\text{Fe}^{2+}$  ( $3d^6$ ) bzw.  $\text{Fe}^{1+}$  ( $3d^7$ ). Ein reiner  $\text{Fe}^{2+}$ -Zustand ist nicht möglich, da  $E_F^7$  höher liegt als  $E_{6,7}$ . Genauso kann ein reiner  $\text{Fe}^{1+}$ -Zustand nicht vorliegen, da  $E_F^6$  niedriger ist als  $E_{6,7}$ . Damit befindet sich FeSi in einem gemischt-valenten Zustand  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{1+}$  und die mit der Temperatur steigende Suszeptibilität lässt sich auf thermisch-induzierte Valenzänderungen des Fe zurückführen. Die optischen Experimente können auch durch die thermisch-induzierten Valenzänderungen erklärt werden [68].

Mit Experimenten zur Raman-Streuung lassen sich Valenzfluktuationen untersuchen. Wenn die Ladungsfluktuationsrate in der Größenordnung der Gitterschwingungsfrequenzen ist, koppeln diese aneinander. Die Phononen oberhalb der Fluktuationsrate werden dadurch härter und Phononen unterhalb der Fluktuationsrate weicher [70, 71].



### 2.2.4. Die Bandlücke von FeSi

Ein wichtiger Gesichtspunkt der bestimmt, ob FeSi im Bild itineranter Elektronen oder als Kondo-Isolator gesehen werden muss, ist die Herkunft und Größe der Bandlücke. Zahlreiche LDA-Rechnungen zeigen, dass die Fermi-Energie in der Mitte der Bandlücke liegt [27, 30, 72–74]. Die Größe der Bandlücke variiert stark in Abhängigkeit von den internen Koordinaten der Fe- und Si-Atome und es ergeben sich Bandlücken von 50 bis 140 meV.

In der Nähe der Bandkanten befinden sich sehr viele Valenzband-Maxima und Leitungsband-Minima. Dies bedeutet eine sehr hohe Zustandsdichte an den Bandkanten und es ergibt sich für die Breite dieses Zustandsdichte-Peaks ein Wert von ca. 50 meV. Die Zustände in der Nähe der Bandkante sind vorwiegend von Fe-3d-Charakter. Im Gegensatz zu den bisher bekannten Kondo-Isolatoren, bei denen 4f-Zustände das Gap durch eine Hybridisierung mit den Leitungselektronen mit s- bzw. d-Charakter bilden, wäre FeSi der erste Fall eines Kondo-Isolators bei dem lokalisierte 3d-Elektronen entscheidend sind. Die 3d-Elektronen würden also bei dieser Betrachtung den lokalisierten f-Elektronen entsprechen, welche die lokalen magnetischen Momente bilden an denen die Leitungselektronen gestreut werden. Andererseits entsprechen in diesem Bild die 3d-Elektronen des FeSi auch den gestreuten Leitungselektronen und verursachen gleichzeitig magnetischen Austausch.

In der Regel ergeben LDA-Rechnungen zu kleine Werte für die Bandlücke. Im Fall von FeSi jedoch stimmen die Werte aus den Rechnungen gut mit den experimentell ermittelten überein. So ergeben sich aus Leitfähigkeits- [74, 75], Suszeptibilitäts- [21, 75, 76] und optischen Messungen [6, 25, 34, 53] sowie mittels Tunnelspektroskopie [77] Werte zwischen 0 und 100 meV. Die gute Übereinstimmung für die Größe der Bandlücke zwischen Theorie und Experiment wird durch Renormalisierungseffekte erklärt [27]. Die Korrelationen, wie sie in den Kondo-Isolatoren auftreten, führen zu einer starken Renormalisierung der Bandbreiten. Damit ergeben die Rechnungen Bandbreiten, wie sie zur Beschreibung der experimentell bestimmten Suszeptibilität verwendet wurden [21]. Die Renormalisierung der Bandlücke ist jedoch nur gering und dies führt zu der guten Übereinstimmung mit den experimentell bestimmten Werten.

Andere LDA-Rechnungen zeigen, dass sich die Bandlücke bei steigendem Druck vergrößern sollte [72]. Normalerweise verbreitern sich Bänder mit steigendem Druck und damit wird die Bandlücke zwischen verschiedenen Bändern kleiner. Bei FeSi sind in der Zustandsdichte um die Bandlücke jedoch Fe 3d-Zustände dominant und durch deren Große Zustandsdichte wird eine schwache Temperaturabhängigkeit der Bandlücke erklärt. Durch Spin-Fluktuationen bei hohen Temperaturen wird nach diesen Rechnungen die Bandlücke geschlossen und so Abweichungen der Temperaturabhängigkeit der Bandlücke bei tiefen Temperaturen zu der Besetzung von elektronischen Zustände nach der Fermi-Dirac-Statistik erklärt. Spin-Fluktuationen führen demnach dazu, dass die Bandbreiten sich mit steigendem Druck verkleinern

und die Bandlücke damit zunehmen sollte. Diese Beschreibung für das Verhalten der Bandlücke liefert außerdem eine mögliche Erklärung für die gute Übereinstimmung zwischen den theoretisch und experimentell ermittelten Werten für die Größe der Bandlücke, da FeSi bei Temperaturen kleiner als 200 K sehr gut durch *mean-field*-Beschreibungen wiedergegeben wird. Das Vergrößern der Bandlücke mit steigendem Druck konnte zudem durch Experimente bestätigt werden [73, 78, 79].

In Photoemissionsexperimenten wurde von uns die Bandlücke zu 28 meV bestimmt [31]. Wenn Selbst-Energie-Effekte berücksichtigt werden, können die Ergebnisse aus der Photoemission mit LDA-Rechnungen gut beschrieben werden [32, 33]. Die Selbst-Energie beruht auf Korrelationen der Elektronen und führt zu einer Renormalisierung der Bänder.

Andererseits gibt es zur Erklärung der Eigenschaften von FeSi auch Modelle, die FeSi als *dirty*-Kondo-Isolator beschreiben. Dort werden die Temperatureigenschaften mit dem Effekt von Kondo-Löchern, d. h. fehlenden lokalen *f*- (bzw. im Fall des FeSi *d*)-Elektronen und der daraus resultierenden Zustandsdichte beschrieben [80–82].

Das Vorzeichen der Ladungsträger in einem Kondo-Isolator bestimmt das Verhalten der Bandlücke bei steigendem Druck. Bei Kondo-Isolatoren mit Elektronen als Ladungsträgern wird die Bandlücke bei steigendem Druck größer. Ist der Kondo-Isolator durch Löcher bestimmt, so wird die Bandlücke bei steigendem Druck kleiner. Dies ergibt sich in einem *mean-field*-Modell für kubische Systeme, welches die unterschiedlichen Verhalten unter Druck von auf Ce- und Yb-basierenden (Elektron) Kondo-Isolatoren und SmB<sub>6</sub> (Loch) beschreibt [83]. Grundlage für dieses Modell sind die Beobachtungen der Valenzfluktuationen der *f*-Ionen der Kondo-Isolatoren. Die Valenzänderungen unter Druck gehen mit einer Volumenänderung der Einheitszelle einher, da angenommen wird, dass die Valenz mit dem kleineren Volumen bevorzugt wird. Es zeigt sich, dass bei Elektron-Typ Kondo-Isolatoren, wie dem Ce<sub>3</sub>Bi<sub>4</sub>Pt<sub>3</sub>, der höher-valente *f* Singlet-Zustand bevorzugt wird und dies zu einer Erhöhung der Kondo-Wechselwirkungen führt. Bei Loch-Typ Kondo-Isolatoren, wie dem SmB<sub>6</sub>, wird der niedriger-valente *f* Multiplet-Zustand bevorzugt und damit wird die Bandlücke mit Druck unterdrückt. Diese Rechnungen geben das experimentell beobachtete Verhalten der Bandlücken der verschiedenen Kondo-Isolatoren wieder. Als eine der Schwächen von diesem Modell bleibt jedoch, dass der Isolator-Metall-Übergang des SmB<sub>6</sub> nicht erklärt werden kann.

Wie gut dieses Modell auf den Fall des FeSi übertragen werden kann ist nicht sicher, da dort die Leitungselektronen auch für den Magnetismus verantwortlich sind und damit die Voraussetzungen andere sind.

## 2.3. Die Eisenpniktide $\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ und $\text{EuFe}_2\text{As}_2$

### 2.3.1. Allgemeines zu Eisenpniktid-Supraleitern

Die Entdeckung von Supraleitung in  $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$  [4] führte zu großem Interesse und vielfältigen Untersuchungen an weiteren Eisenpniktid-Verbindungen. Es stellte sich heraus, dass es verschiedene Familien gibt, bei welchen Supraleitung gefunden werden kann.

Die erste die gefunden wurde ist die 1111-Familie, zu der auch das  $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$  gehört. Diese bestehen aus FeAs-Schichten, bei denen das Fe vierfach koordiniert ist. Zwischen diesen Schichten befinden sich RO-Schichten ( $\text{R}$  = Seltenerdmetall).

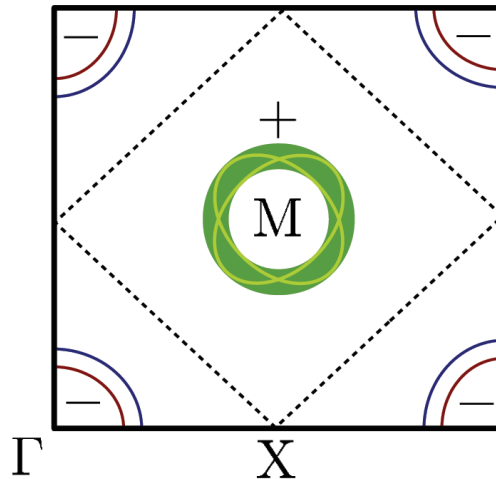
Außerdem gibt es die 122-Familie. Bei dieser sind in der Einheitszelle zwei FeAs-Lagen, die von einer R-Lage getrennt sind. Zu dieser Familie gehören Verbindungen wie  $(\text{Ba,Rb})\text{Fe}_2\text{As}_2$  [84] und  $\text{K}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Fe}_2\text{As}_2$  [41].

Zu derselben Kategorie von Supraleitern gehört jedoch auch noch die 111-Familie ( $\text{AFeAs}$ ,  $\text{A}=\text{Li}$  oder  $\text{Na}$ ) [45, 85]. Das  $\text{FeSe}_x\text{T}_{1-x}$  [46] ist ebenfalls ein Supraleiter, der in diese Gruppe eingeordnet wird, auch wenn kein As enthalten ist. Daher wird auch von Eisen-basierten Supraleitern gesprochen.

Hier sind im Besonderen die 1111- und 122-Familien von Interesse. Die elektronische Struktur dieser Verbindungen ist sehr ähnlich. Es sind nahezu zweidimensionale Verbindungen mit Lochtaschen in der Mitte der Brillouin-Zone und Elektronentaschen am M-Punkt. Dies ist Abb. 2.4 schematisch dargestellt. Die Zustände nahe der Fermi-Kante werden dabei von Fe-3d-Zuständen gebildet. Diese sind fünffach entartet und spalten in zwei  $e_g$  und drei  $t_{2g}$ -Zustände auf. Dies äußert sich darin, dass die Taschen aus mehreren Lagen bestehen.

Die Ausgangsverbindungen für die Supraleiter beider Familien sind antiferromagnetische Metalle. Der magnetische Übergang dieser Verbindungen befindet sich im Bereich von 120 K bis 200 K. So ist die Übergangstemperatur für  $\text{SmFeAsO}$   $T_N = 150 \text{ K}$  [89]. Dieser Übergang wird mit dem Öffnen eines Spin-Dichte-Wellen-Gaps und einer antiferromagnetischen Ordnung des Fe assoziiert. Bei der Temperatur des Übergangs, bzw. in der Nähe davon, findet außerdem ein struktureller Phasenübergang von einer tetragonalen in eine orthorhombische Struktur statt.

Dotiert man die Ausgangsverbindungen, so führt das zu einer Verringerung des  $T_N$ . Sobald der magnetische Übergang unterdrückt ist, tritt Supraleitung auf [90]. Die Dotierung kann dabei auf verschiedene Weisen durchgeführt werden. Die Art der Dotierung ist dabei nicht von Bedeutung. Dotierung mit Elektronen, z. B. durch das Substitution von O mit F in  $\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$  ( $T_c = 55 \text{ K}$ ) [5] sowie durch U-Dotierung [91] oder durch Sauerstofffehlstellen in  $\text{GdFeAsO}_{1-\delta}$  ( $T_c = 53,5 \text{ K}$ ) [92], führt ebenso zu Supraleitung, wie das Dotieren mit Löchern, z. B. das Ersetzen von  $\text{La}^{3+}$  durch  $\text{Sm}^{2+}$  in  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeAsO}$  ( $T_c = 25 \text{ K}$ ) [38]. Dies führte dazu, dass es viele



**Abbildung 2.4.:** Schema der Fermi-Fläche für Eisenpniktid-Supraleiter nach [86–88]. Beim  $\Gamma$ -Punkt befinden sich die Lochtaschen und beim  $M$ -Punkt in der Brillouin-Zone die Elektrontaschen. + und - kennzeichnen das Vorzeichen des supraleitenden Gaps und die gestrichelte Linie zeigt die Nodenlinie zwischen den Elektronen- und Lochtaschen, bei der das Vorzeichen wechselt.

Untersuchungen zur Dotierung gab und viele Eisenpniktid-Verbindungen gefunden wurden, bei denen Supraleitung auftritt <sup>1</sup>.

Von besonderem Interesse ist, dass es keine Rolle spielt, wo die Dotierung stattfindet. In den o. g. Beispielen handelt es sich vorwiegend um Dotierung der Lagen zwischen den FeAs-Schichten, welche dann als Ladungsreservoir dienen. Dotiert man jedoch innerhalb der FeAs-Lage, wie z. B. in  $\text{LaFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{AsO}$  ( $T_c = 14,3 \text{ K}$ ) [94], so tritt auch dann Supraleitung auf, sobald der Spin-Dichte-Wellenübergang unterdrückt ist. Dies ist ein entscheidender Unterschied zu anderen Hochtemperatursupraleitern, wie z. B. den Cuprat-Supraleitern, bei denen durch eine Dotierung in der Cu-Ebene die Supraleitung unterdrückt wird [93].

Die Eisen-basierten Supraleiter bieten eine neue Möglichkeit, die Mechanismen der Hochtemperatursupraleitung zu untersuchen. So teilt diese Art von Supraleitern die Zweidimensionalität und die hohe Sprungtemperatur mit den Cupraten, zeigt jedoch im Verhalten bei Dotierung Unterschiede. Außerdem sind die Eisenpniktid-Supraleiter bei Raumtemperatur metallisch und keine Mott-Isolatoren, wie es die Cuprat-Supraleiter sind.

In der Symmetrie des Gaps gibt es auch wichtige Unterschiede zwischen Cuprat- und Eisen-basierten Supraleitern. Bei den Eisenpniktid-Supraleitern gibt es Anzei-

<sup>1</sup>Ein Überblick dazu ist z. B. in [93] zu finden.

chen, dass es sich um ein (erweitertes) s-Wellen Gap ( $s\pm$ ) handelt. In Abb. 2.4 ist der Fall eines  $s\pm$ -Gaps mit Vorzeichenumkehr des Ordnungsparameters zwischen den Elektron- und Lochtaschen dargestellt [47].

Ob es sich wirklich um ein  $s\pm$ -Gap handelt, wird teilweise kontrovers diskutiert. Photoemission [95], NMR-Messungen [96] und Messungen der spezifischen Wärme [97] deuten auf ein d-Wellen-Gap, wie es von den Cuprat-Supraleitern bekannt ist. Winkelaufgelöste Photoemission [98], Tunnelspektroskopie [99] sowie Messungen zur Eindringtiefe [37] und Rechnungen [47, 86, 100] sprechen für ein volles  $s\pm$ -Wellen Gap. Die Experimente, die ein d-Wellen-Gap ergeben, können in den Rechnungen durch das Beachten von Verunreinigungen erklärt werden [101]. Mit einer Multi-Band-Theorie wurde gezeigt, dass die Symmetrie des Ordnungsparameters sowie das Auftreten bzw. Ausbleiben von Noden mit einem Mechanismus beschrieben werden kann [102]. Dabei führt das Verhältnis der inter- bzw. intra-Taschen-Wechselwirkungen je nach Wert zu einem s- bzw. d-Wellen-Gap und zu Noden im Ordnungsparameter. Elektron-Dotierung begünstigt in diesem Modell das  $s\pm$ -Gap.

Eine entscheidende Frage bezüglich des Gaps und des Kopplungsmechanismus in den Eisen-basierten Supraleitern ist die Größe der Elektron-Phonon-Kopplungskonstanten. Erste Rechnungen zu  $\text{LaFeAsO}_F$  legen nahe, dass die Elektron-Phonon-Kopplung zu klein ist, um die erreichten kritischen Temperaturen im Rahmen der BCS-Theorie zu beschreiben und dass es sich daher um unkonventionelle Supraleitung handeln muss [7]. Dies wird dadurch gestützt, dass Supraleitung erst dann auftritt, wenn der Spin-Dichte-Wellenübergang durch Dotierung unterdrückt wird. Dies deutet auf eine Kopplung durch antiferromagnetische Spinfluktuationen hin [47]. Es stellt sich dabei die Frage nach der Stärke der Korrelation. Sowohl Rechnungen im Grenzfall der starken Kopplung [86, 103], sowie im Grenzfall der schwachen Kopplung [100] und auch Rechnungen mit moderaten Korrelationen [104] beschreiben verschiedene Aspekte der experimentellen Ergebnisse. Zu der kontroversen Diskussion der Ansätze kommt noch erschwerend hinzu, dass es auch Unterschiede gibt, wenn ein ähnliches Bild angenommen wird. So führt die Annahme von starken Korrelationen zum einen zu der Aussage, dass der Ordnungsparameter d-Symmetrie aufweist [103], zum anderen jedoch lässt sich damit eine  $s\pm$ -Symmetrie erklären, wenn es sich im nieder-energetischen Bereich um eine starke Elektron-Boson-Kopplung handelt [86].

Inwiefern es sich um eine starke oder schwache Elektron-Phonon-Kopplung (allgemeiner Elektron-Boson-Kopplung) handelt, lässt sich mit Hilfe von Raman-Streuung untersuchen. Wenn die Kopplung stark ist, dann äußert sich das Öffnen des supraleitenden Gaps in der Phononenfrequenz und Linienbreite [105]. Selbst wenn die Phononen nicht zu der Bildung der Cooper-Paare von großer Bedeutung sind, so ist eine Raman-Untersuchung trotzdem sinnvoll, da Raman-aktive Phononen an die elektronischen Zustände gekoppelt sein können.



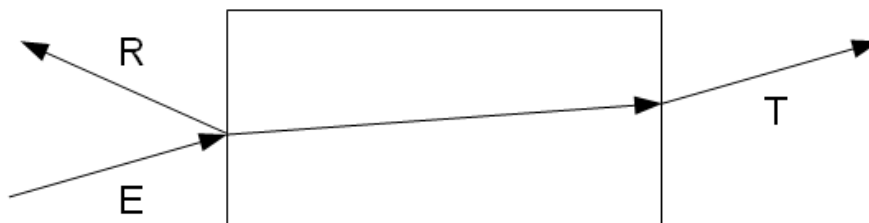
## 3. Der Raman-Effekt

### 3.1. Grundlegendes zur Streuung von Licht in Festkörpern

In dieser Arbeit wurden die Materialsysteme  $\text{FeSi}$ ,  $\text{SmFeAsO}_{0,8}\text{F}_{0,2}$  und  $\text{EuFe}_2\text{As}_2$  mit Hilfe des Raman-Effekts untersucht. Der klassische Raman-Effekt beruht auf der inelastischen Streuung von Photonen an Quasiteilchen, vor allem an Phononen. Es ist auch Streuung an Magnonen, Plasmonen und anderen Quasiteilchen möglich. Die Diskussion des Raman-Effekts soll sich hier jedoch nur auf Phononen beziehen. Entdeckt wurde diese inelastische Streuung von Licht 1928 durch Sir Chandrasekhara Venkata Raman [106–108].

Elektromagnetische Strahlung kann auf viele Weisen mit Festkörpern wechselwirken. Wenn Licht das optische Medium wechselt, so wird es, entsprechend den Gesetzen der geometrischen Optik, an der Grenzfläche zwischen den Medien gebrochen und transmittiert, bzw. reflektiert (vgl. Abb. 3.1).

Ist eine Probe homogen, so ist die Ausbreitung des Lichtes in ihr geradlinig. Inhomogenitäten in einem Material, besonders solche, die in der Größenordnung der Wellenlänge des Lichts sind, können dies jedoch ändern. Handelt es sich dabei um eine rein geometrische bzw. zeitlich konstante Inhomogenität, so ist die Streuung elastisch, d.h. die Energie des Lichts ändert sich nicht. Solche Inhomogenitäten können Defekte in der Probe oder an deren Oberfläche, aber auch beispielsweise die Probengröße sein. Je nach Größe und Art der Inhomogenität handelt es sich dann um Tyndall-, Mie- oder Rayleigh-Streuung [10].



**Abbildung 3.1.:** Zur Reflexion und Transmission von Licht. E kennzeichnet den einfallenden, R den reflektierten und T den transmittierten Lichtstrahl.

Bei sich zeitlich verändernden Inhomogenitäten, wie Phononen und Magnonen, ist die Streuung inelastisch, d. h. die Energie der gestreuten Photonen ändert sich und es treten Nebenlinien zu der Linie der elastischen Streuung auf. Diese Linien werden dann bei der Brillouin- bzw. Raman-Streuung untersucht.

Die Intensität der elastischen Streuung ist deutlich geringer als die des Anregungslichts und hängt von der Anzahl der Defekte ab. Die Intensität des inelastisch gestreuten Lichts ist wiederum deutlich geringer als die des elastisch gestreuten Lichts und man findet in der Literatur als grobe Faustregel von 6–10 Größenordnungen Intensitätsunterschied [12]. Die typischen Energiegrößen, um die sich die Photonenenergie bei der inelastischen Lichtstreuung ändert, sind normalerweise sehr klein und liegen im Falle der Raman-Streuung typischerweise im Bereich von wenigen hundert Wellenzahlen ( $\text{cm}^{-1}$ ).<sup>1</sup>

Um solch kleine Intensitäten und Energieveränderungen messen zu können, werden Laser als Lichtquelle genommen. Diese sind schmalbandig, weisen eine hohe Intensität auf und liefern einen kleinen Lichtfleck, der eine hohe Auflösung ermöglicht. Mit Triple-Monochromatoren, oder, wie bei dem in dieser Arbeit verwendeten Spektrometer, mit Notch-Filtern, wird die Laserlinie unterdrückt, um die schwachen Signale der inelastischen Streuung beobachten zu können.

Die Wellenlänge des Lasers liegt je nach Bedarf im sichtbaren Bereich (488–630 nm), kann aber auch für bestimmte Systeme im ultravioletten Spektralbereich liegen. Damit ist die Wellenlänge  $\lambda$  deutlich größer als die typischen Abstände der Atome in einem Kristall. Anders ausgedrückt bedeutet dies, dass die Werte des Wellenvektors klein sind im Vergleich zu der Größe der Brillouin-Zone. Dies lässt sich wie folgt abschätzen:

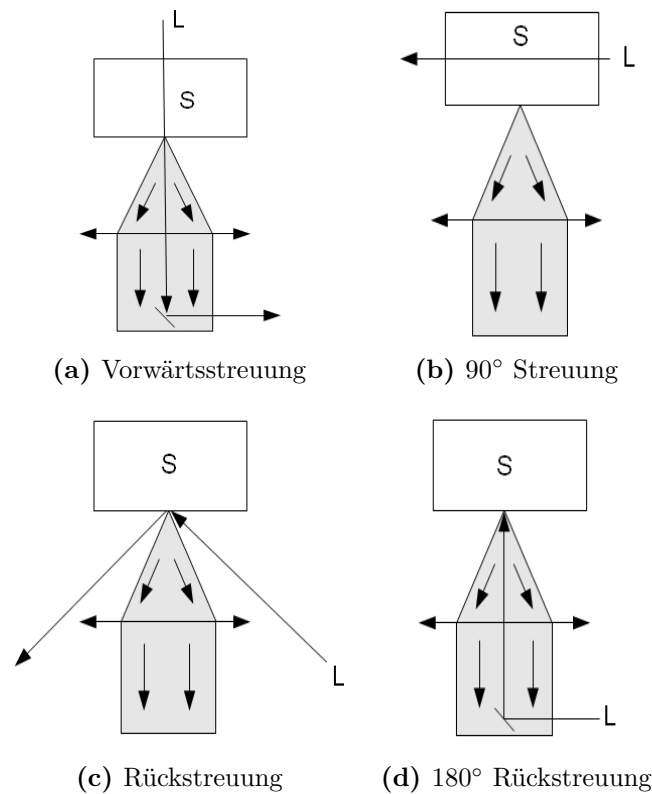
$$k = \frac{2\pi}{\lambda} \approx 10^6 \text{ cm}^{-1} \ll q_{BZ} = \frac{2\pi}{a} \approx 10^8 \text{ cm}^{-1} \quad (3.1)$$

Daraus folgt, dass sich mit der Raman-Spektroskopie mit Licht im sichtbaren Spektralbereich nur Anregungen im Zonenzentrum ( $q \approx 0$ ) untersuchen lassen. In den letzten Jahren hat sich eine neue Methode entwickelt, bei der ebenfalls Licht verwendet wird; die Resonante Inelastische Röntgenstreuung (*Resonant inelastic (soft) X-ray scattering*, RIXS).

Das Röntgenlicht hat eine so kurze Wellenlänge, dass auch Messungen außerhalb des Zonenzentrums möglich sind. Bisher konnte nur inelastische Neutronenstreuung für Messungen in der gesamten Brillouin-Zone verwendet werden. Dies hat jedoch Einschränkungen in Bezug auf die Probengröße zur Folge, welche bei RIXS nicht in dem Maße bestehen, da der Lichtfleck bei RIXS in der Größenordnung  $\mu\text{m}$  bis  $\text{mm}$  liegt. Jedoch ist RIXS wie die Neutronenstreuung sehr aufwändig und benötigt eine sehr hohe Lichtintensität, um eine ausreichende Auflösung zu gewährleisten.

<sup>1</sup>Es ist üblich, beim Raman-Effekt die Energieverschiebungen in der Energieeinheit Wellenzahlen ( $\text{cm}^{-1}$ ) zu betrachten.  $1 \text{ cm}^{-1} \hat{=} 1,2398 \cdot 10^{-4} \text{ eV} = 1,9865 \cdot 10^{-23} \text{ J}$





**Abbildung 3.2.:** Verschiedene Streukonfigurationen für die Raman-Streuung. S bezeichnet die Probe und L die Lichtquelle.

Dies, die entsprechende Brillianz sowie die variable Röntgenenergie, stehen allerdings erst seit kurzem bei Synchrotron-Strahlungsquellen der dritten Generation zur Verfügung und konnten in dieser Arbeit nicht verwendet werden.

Je nach Probe und zu untersuchender Eigenschaft bieten sich bei der Raman-Streuung verschiedene Streukonfigurationen an. In der Abbildung 3.2 sind vier mögliche Konfigurationen dargestellt. Bei transparenten Proben ist es möglich, in Vorwärtsstreuung (Abb. 3.2a) oder in 90° Streuung (Abb. 3.2b) zu messen. Der Winkel bezeichnet dabei den Winkel zwischen einfallendem Licht und der Beobachtungsrichtung der Streuung. Bei nicht-transparenten Proben wird in einer Rückstreuconfiguration gemessen. Dabei kann man z. B. zwischen 180° Streuung (Abb. 3.2d) bei der senkrechte Inzidenz vorliegt, und Rückstreuung unter streifendem Einfall (Abb. 3.2c), unterscheiden. Bei der letztgenannten Streukonfiguration kann der Winkel variiert werden und es ist dann auch möglich, damit 90° Streuung an absorbierenden Materialien durchzuführen.

## 3.2. Die klassische Betrachtung

Der Raman-Effekt lässt sich klassisch beschreiben. Mit der klassischen Beschreibung kann man gut erklären, wie es zu der inelastischen Streuung kommt, d. h. zu Linien neben der Anregungslinie des Lichts. Es lassen sich allerdings keine guten Aussagen über die Intensitäten der beobachtbaren Linien treffen. Eine Quantisierung der Schwingungen ist in der klassischen Betrachtung nicht vorgesehen.

Die Streuung erfolgt an optischen Moden von Quasiteilchen. Meist sind dies optische Phononen. Die Wechselwirkung des Lichts mit dem Festkörper erfolgt dadurch, dass diese Phononen eine Änderung der Polarisierbarkeit oder Suszeptibilität des Kristalls bewirken.

Betrachtet werden soll das einfallende Licht, für dessen elektrisches Feld  $\vec{E}$  man schreiben kann:

$$E = E_0 \cdot \exp[i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)] \quad (3.2)$$

$E_0$  ist die Amplitude und  $\omega$  die Frequenz des Lichts. Dieses sich zeitlich ändernde elektrische Feld erzeugt nun in dem Kristall eine Polarisation  $\vec{P}$  gemäß:

$$\vec{P} = \varepsilon_0 \underline{\alpha} \vec{E} \quad (3.3)$$

Da  $\vec{P}$  und  $\vec{E}$  Vektoren sind, handelt es sich bei  $\underline{\alpha}$  um einen Tensor. Die Polarisation ergibt sich dann in Komponentenschreibweise zu:

$$P_i = \varepsilon_0 \sum_j \alpha_{ij} E_j \quad (3.4)$$

Im Fall der Phononen erzeugen Gitterschwingungen eine Auslenkung der Atome aus der Gleichgewichtslage von der Form:

$$\vec{u} = \vec{u}_0 \cdot \exp[i(\vec{q} \cdot \vec{r} - \omega_p t)] \quad (3.5)$$

$u_0$  ist die Amplitude und  $\omega_p$  die Frequenz der Schwingung. Dieser Ansatz zeigt, dass auch andere Arten von Quasiteilchen betrachtet werden können, da die Natur dieses Quasiteilchens keine Rolle spielt. Solange das Quasiteilchen die Polarisation ändert ist es messbar. Experimentell stellen aber z. B. die Energieskalen der Quasiteilchen ein technisches Hindernis dar, da bei sehr kleinen Energien die Laserlinie (elastisch gestreute Photonen) schwierig zu unterdrücken ist und damit das Signal der inelastisch gestreuten Photonen überstrahlt.

Für kleine Auslenkungen kann man die Polarisierbarkeit  $\alpha_{ij}$  als eine Taylor-Reihe entwickeln

$$\alpha_{ij} = \alpha_{ij}^0 + \sum_k \left. \frac{\partial \alpha_{ij}}{\partial u_k} \right|_{\vec{u}=0} \cdot u_k + \sum_{k,l} \left. \frac{\partial^2 \alpha_{ij}}{\partial u_k \cdot \partial u_l} \right|_{\vec{u}, \vec{u}'=0} \cdot u_k \cdot u_l + \dots \quad (3.6)$$

Der erste Term bezeichnet dabei die elektrische Polarisierbarkeit ohne Fluktuationen. Die restlichen Terme beschreiben die Polarisierbarkeit, die sich aufgrund der Auslenkung  $\vec{u}(\vec{r}, t)$  verändert. Damit diese Entwicklung gültig ist, muss die Veränderung der Polarisierbarkeit durch die Gitterschwingungen viel langsamer erfolgen als die Lichtfrequenz  $\omega$  und darf außerdem nicht zu stark sein. Diese adiabatische Näherung ist bei den üblichen Phononen- und Lichtfrequenzen gut erfüllt (A. Pinchuk und E. Burstein in [109][S. 23-78]).

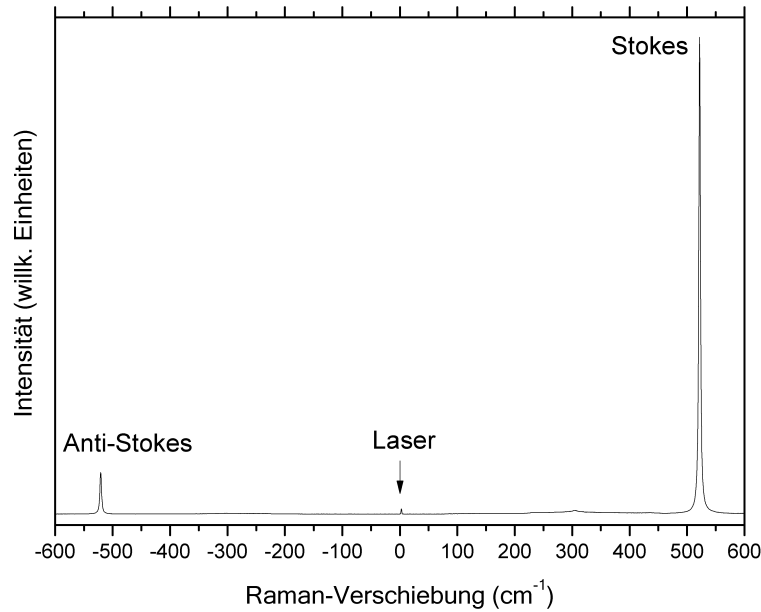
Mit Gleichung 3.6 und 3.3 erhält man schließlich für die Polarisation:

$$\begin{aligned}
 P_i &= \varepsilon_0 \sum_j \alpha_{ij}^0 \cdot E_j^0 \cdot \exp[i(\vec{k}\vec{r} - \omega t)] + \\
 &\quad \varepsilon_0 \sum_{ij} \left. \frac{\partial \alpha_{ij}}{\partial u_k} \right|_{\vec{u}=0} \cdot u_k^0 E_j^0 \cdot \exp[i(\vec{k} \pm \vec{q}\vec{r} - (\omega \pm \omega_p)t)] + \\
 &\quad \varepsilon_0 \sum_{j,k,l} \left. \frac{\partial^2 \alpha_{ij}}{\partial u_k \partial u_l} \right|_{\vec{u}, \vec{u}'=0} \cdot u_k^0 \cdot u_l^0 \cdot E_j^0 \\
 &\quad \cdot \exp[i((\vec{k} \pm \vec{q} \pm \vec{q})\vec{r} - (\omega \pm \omega_p \pm \omega_{p'})t)] + \dots \\
 &= P_i^{(0)} + P_i^{(1)} + P_i^{(2)} + \dots
 \end{aligned} \tag{3.7}$$

Die Intensität der gestreuten Strahlung ist gegeben durch den Poynting-Vektor, d.h. sie ist proportional zu  $P^2$  und damit auch zu  $E_0^2$ . Damit sieht man, dass der erste Term von 3.7 einem oszillierenden Hertzschen Dipol, der Licht mit der Frequenz  $\omega$  abstrahlt, entspricht (Rayleigh-Streuung). Der zweite Term beschreibt die Raman-Streuung, d.h. man erhält neben der Grundfrequenz  $\omega$  noch zwei Terme, die um die Phononenfrequenz  $\omega_p$  verschoben sind. Die Linie aufgrund des Terms  $\omega_s = \omega - \omega_p$  heißt Stokes-Linie und bedeutet, dass bei diesem Vorgang ein Phonon erzeugt wird. Der Term  $\omega_s = \omega + \omega_p$  führt dementsprechend zur Anti-Stokes-Linie und steht für einen Vorgang, bei dem ein Phonon vernichtet wird. Die Anti-Stokes-Linien sind bei tiefen Temperaturen schlechter zu beobachten, da dazu Phononen schon angeregt sein müssen und dies bei tiefen Temperaturen weniger der Fall ist.

Abbildung 3.3 zeigt ein Raman-Spektrum von Silicium bei Raumtemperatur. Dabei ist die Energieskala in der Einheit Wellenzahlen ( $\text{cm}^{-1}$ ) angegeben und bezeichnet die Raman-Verschiebung, d.h. die Verschiebung der Frequenz des gestreuten Lichts gegenüber der Frequenz des Anregungslasers. Man erkennt gut die Stokes- und Anti-Stokes-Linie.<sup>2</sup> Mit Gleichung 3.7 sieht man auch, dass eine Schwingung nur dann Raman-aktiv ist, wenn sie eine Änderung der Polarisation hervorruft.

<sup>2</sup>Die Anti-Stokes-Linie ist hierbei einer negativen Energie zugeordnet, da die Software zur Datenaufnahme die Vorzeichen der Energie vertauscht. Meist werden nur Stokes-Prozesse betrachtet und es ist angenehmer, negative Vorzeichen weg zu lassen. Es macht kaum einen Unterschied, ob man die Vorzeichen vertauscht (vgl. Gleichung 3.7), erhöht jedoch die Ergonomie aufgrund der Sehgewohnheit des Lesens von links nach rechts.



**Abbildung 3.3.:** Raman-Spektrum von Silicium bei Raumtemperatur. Bei  $0 \text{ cm}^{-1}$  ist die abgeschwächte Laserlinie zu sehen.

Ansonsten wäre der Term  $\partial\alpha_{ij}/\partial u_k = 0$  und es bliebe nur der Term der elastischen Streuung übrig. Schließlich bezeichnen der Term  $P_i^{(2)}$  und die folgenden Terme Effekte höherer Ordnung. Klassisch ergibt sich für einen harmonisch schwingenden Dipol mit Dipolmoment  $p_0$  folgende abgestrahlte Leistung

$$P = \frac{\omega^4 p_0^2}{12\pi\epsilon_0 c^3} \quad (3.8)$$

Die Leistung und damit die Intensität sind somit proportional zu  $\omega^4$ , was darauf schließen lässt, dass man für eine optimale Messung des Raman-Effekts eine Lichtquelle mit möglichst kurzer Wellenlänge nehmen sollte.

Dem gegenüber stehen mögliche Resonanzeffekte, die aufgrund elektronischer Übergänge zustande kommen, welche durch die Laserenergie hervorgerufen werden können. Die Unterschiede zwischen resonantem und nicht-resonantem Raman-Effekt werden im Anhang 3.5 näher erläutert.

### 3.3. Normalkoordinaten und Raman-Tensor

Wie in Gleichung 3.6 gezeigt wurde, ist eine Schwingung nur dann Raman-aktiv, wenn die induzierte Polarisierbarkeit verschieden von Null ist. Die optischen Gitterschwingungen im Zentrum der Brillouin-Zone sind stehende Wellen und alle Einheitszellen schwingen in Phase. Es reicht daher aus, die Polarisierbarkeit von nur einer Einheitszelle des Kristalls zu untersuchen.

Die Symmetrie des Kristalls wird durch dessen Faktorgruppe beschrieben. Für die Gitterschwingungen ist es praktisch, wenn man eine Transformation von den  $3N$  kartesischen Koordinaten der Atomrümpfe in der Einheitszelle auf die  $3N$  Normalkoordinaten  $Q_k$  der Gitterschwingungen durchführt. Dieses Koordinatensystem diagonalisiert die dynamische Matrix  $D_{ij}$  (vgl. Anhang A). Durch das neue Koordinatensystem werden die  $N$  gekoppelten 3-dimensionalen Oszillatoren entkoppelt und man kann die Polarisierbarkeit in den Normalkoordinaten  $Q_k$  wie folgt darstellen

$$\alpha_{ij} = \alpha_{ij}^0 + \sum_k \left. \frac{\partial \alpha_{ij}}{\partial Q_k} \right|_0 \cdot Q_k + \sum_{k,l} \left. \frac{\partial^2 \alpha_{ij}}{\partial Q_k \cdot \partial Q_l} \right|_0 \cdot Q_k \cdot Q_l + \dots \quad (3.9)$$

In dieser Darstellung ergibt sich eine Raman-aktive Koordinate nur, wenn der Term  $\sum_k \left. \frac{\partial \alpha_{ij}}{\partial Q_k} \right|_0 \cdot Q_k \neq 0$  ist. Dieser Term ist eine Komponente eines Tensors  $R_{ij}^k$ , der als Raman-Tensor der Normalkoordinate (Mode) bezeichnet wird. Mit Hilfe dieses Tensors lässt sich die Intensität einer Mode bestimmen, da die Intensität des gestreuten Lichts proportional zum Quadrat des Raman-Tensors ist.

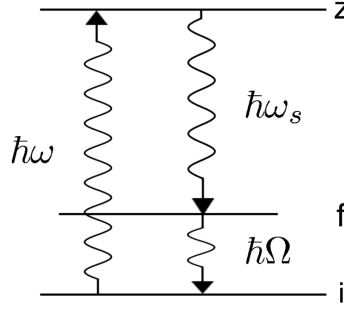
Wenn man die Polarisation des einfallenden und gestreuten Lichts mit  $e_l$  und  $e_s$  bezeichnet, so erhält man folgende Form für die Intensität

$$I_k \sim \left| \sum_{i,j=1,2,3} e_i^l R_{ij}^k e_j^s \right|^2 \quad (3.10)$$

Welche Komponenten des Raman-Tensors von 0 verschieden sind, folgt mit gruppentheoretischen Überlegungen aus der Symmetrie des Kristalls. Daraus ergeben sich keine konkreten Werte, sondern nur Informationen darüber, welche Komponenten verschieden voneinander sind und welche verschwinden. Alle Normalkoordinaten, die zum selben Symmetrieelement gehören, besitzen den gleichen Raman-Tensor. Zweifach bzw. dreifach entartete Gitterschwingungen besitzen zwei bzw. drei Raman-Tensoren. Um dort die Intensitäten berechnen zu können, müssen die Beiträge der einzelnen Intensitäten summiert werden. Raman-Tensoren für alle Punkt-Gruppen sind in Standardwerken der Raman-Spektroskopie zu finden [10, 110].

### 3.4. Die quantenmechanische Betrachtung

Für die quantenmechanische Beschreibung des Raman-Effekts soll von der Anregung eines Elektrons durch ein Photon ausgegangen werden. Dieser Anregung folgt eine Rekombination unter Aussendung eines Photons mit anderer Energie. Der Vorgang ist in Abb. 3.4 schematisch dargestellt. Das Elektron wird vom Anfangszustand  $i$  in den Zwischenzustand  $z$  angeregt und gelangt schließlich in den Endzustand  $f$ . Der Unterschied der Energie  $i$  und  $f$  entsteht durch Erzeugung bzw. Vernichtung eines Quasiteilchens mit der Energie  $\hbar\Omega$ .



**Abbildung 3.4.:** Energiezustände beim Raman-Prozess

Energie- und Impulserhaltung müssen gelten, d. h. es gilt:

$$\begin{aligned}\hbar\omega &= \hbar\omega_s \pm \hbar\Omega \\ \hbar k &= \hbar k_s \pm \hbar q\end{aligned}\quad (3.11)$$

Wie bei der klassischen Betrachtung bedeutet  $\hbar\omega + \hbar\omega_s$ , dass ein Quasiteilchen vernichtet wird und es sich um einen Anti-Stokes-Prozess handelt. Für den Stokes-Prozess gilt dementsprechend  $\hbar\omega - \hbar\omega_s$ . Im Folgenden werden als Quasiteilchen nur noch Phononen angenommen, auch wenn es sich um jedes beliebige Quasiteilchen handeln könnte, welches den Auswahlregeln der Raman-Streuung entspricht.

Hier wird eine stark verkürzte quantenmechanische Beschreibung des Raman-Effekts gezeigt. Um die Wahrscheinlichkeit der beiden optischen Übergänge zu berechnen, muss eine Störungsrechnung zweiter Ordnung durchgeführt werden. Eine ausführliche Rechnung findet man bei H. Poulet und J.P. Martin [110] oder J. Sandercock in [111, S. 9 ff]. Außerdem muss die Erzeugung- bzw. Vernichtung des Phonons berechnet werden.

Um den inelastischen Streuprozess zu berechnen, muss das Matrixelement für den Übergang des Zustands  $i$  nach  $f$  bestimmt werden. Dazu geht man wieder davon aus, dass der Übergang durch die Polarisierung induziert ist. Hierfür gilt  $P = \varepsilon_0 \chi E$ . Das Matrixelement hat dann folgende Form

$$P_{fi} = \langle f | P | i \rangle = \langle f | \varepsilon_0 \chi E | i \rangle \quad (3.12)$$

$\langle f |$  und  $\langle i |$  sind verallgemeinerte Wellenfunktionen und die Integration geht über alle elektronischen und Kernkoordinaten. Da die Lichtwellenlänge (mehrere nm) deutlich größer als die üblichen Atomabstände im Festkörper ist, kann man das elektrische Feld des Lichts als konstant annehmen und man erhält aus Gleichung 3.12 eine generalisierte Form für die Übergangssuszeptibilität

$$[\chi_{mn}]_{fi} = \langle f | \chi_{mn} | i \rangle \quad (3.13)$$

$[\chi_{mn}]_{fi}$  ist eine materialspezifische Größe, welche durch die elektronischen Orbitale im Kristall bestimmt ist. Sie geht in die bisher benutzte Suszeptibilität über, wenn

die Zustände  $f$  und  $i$  Grundzustände sind, was aber im Raman-Prozess nicht der Fall ist. Um die Übergangssuszeptibilität zu berechnen, wird wieder die adiabatische Näherung verwendet. Es soll also davon ausgegangen werden, dass sich die Wellenfunktion  $\psi(x, X)$  zu  $\psi(x, X) = \varphi(x, X)\varrho(X)$  faktorisieren lässt.  $x$  soll die Koordinate für die Elektronen und  $X$  die Koordinate der Kerne sein. Die Wellenfunktion der Elektronen kann immer noch von der Kernkoordinate abhängen und damit auch die Eigenwerte der Wellenfunktion. Als Wellenfunktion der Atome werden die Wellenfunktionen des harmonischen Oszillators angenommen.

Mit der adiabatischen Näherung ergibt sich somit für die Übergangssuszeptibilität

$$[\chi_{mn}]_{fi} = \int \varrho_f^*(X) \varphi_f^*(x, X) \chi_{mn} \varphi_i(x, X) \varrho_i(X) dx dX \quad (3.14)$$

Die ausführliche Rechnung wird hier nicht erfolgen. Lediglich der Weg soll skizziert werden<sup>3</sup>.

Als nächstes wird dann über die Koordinaten des Elektrons  $x$  integriert. Dies liefert die Übergangssuszeptibilität  $[\chi_{mn}](X)$  wenn die elektronischen Zustände  $f$  und  $i$  gleich sind. Für die weitere Rechnung werden die Normalkoordinaten  $Q_k$  (vgl. Abschnitt 3.3) eingeführt und die Übergangssuszeptibilität wird über eine Reihenentwicklung bestimmt. Wenn die Schwingungs-Wellenfunktionen als Produkt von Wellenfunktionen von harmonischen Oszillatoren angesetzt wird, so erhält man schließlich nach einiger Rechnung die Übergangssuszeptibilitäten für den Stokes- bzw. Anti-Stokes-Prozess als

$$[\chi_{mn}]_{v_{ik}+1, v_{ik}} = (v_{ik} + 1)^{1/2} \sqrt{\hbar/2\Omega_k} \left( \frac{\partial \chi_{mn}}{\partial Q_k} \right)_0 \quad (3.15)$$

und

$$[\chi_{mn}]_{v_{ik}-1, v_{ik}} = (v_{ik})^{1/2} \sqrt{\hbar/2\Omega_k} \left( \frac{\partial \chi_{mn}}{\partial Q_k} \right)_0 \quad (3.16)$$

Die  $v_{ik}$  und  $v_{fk}$  sind die Besetzungszahlen der harmonischen Oszillatoren. Die Gleichung 3.15 beschreibt den Stokes-Prozess und 3.16 den Anti-Stokes-Prozess.

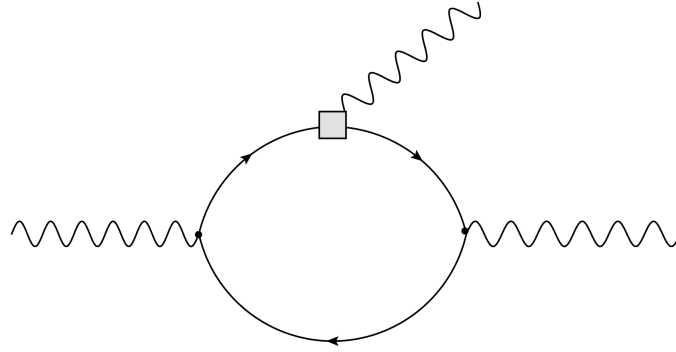
Um diese Ergebnisse mit den experimentellen Intensitäten vergleichen zu können, muss die Besetzung der Schwingungszustände  $v_k$  beachtet werden. Diese ist gegeben durch den Boltzmann-Faktor

$$W(\epsilon_k) = \frac{\exp(-\epsilon_k/k_B T)}{Z} = \frac{\exp[-\hbar\Omega_k(v_k + 1/2)/k_B T]}{\sum_{v_k} \exp[\hbar\Omega_k(v_k + 1/2)/k_B T]} \quad (3.17)$$

Um den Raman-Tensor zu erhalten, muss noch eine thermische Mittelung der Form  $\sum_{v_k} (v_k + 1) W(\epsilon_k)$  erfolgen.

---

<sup>3</sup>Wie schon oben erwähnt, findet sich eine ausführliche Rechnung z. B. bei H. Poulet und J.P. Martin [110] und Sandercock [111]



**Abbildung 3.5.:** Feynman-Diagramm zum Raman-Effekt

Für den Fall der Stokes-Streuung ergibt sich der Mittelwert  $n_k+1$ , wobei das  $n_k$  durch die Bose-Einstein-Verteilung für die Mode  $k$  gegeben ist

$$n_k = f_E(\Omega_k) = \frac{1}{\exp(\hbar\Omega_k/k_B T) - 1} \quad (3.18)$$

Für den Anti-Stokes-Prozess folgt als Mittelwert  $n_k$ . Mit der Intensität des eingehenden Lichts  $I_i$ , der Verwendung des Quadrats der quantenmechanischen Amplitude  $\hbar v_k/2\Omega_k$  und des thermischen Mittelwerts  $(n_k+1)$ , erhält man für die Streuintensität pro Steradian für den Stokes-Prozess

$$\frac{d\Phi_{\perp}}{d\Omega} = \frac{\hbar(\omega - \Omega_k)^4 V_u \chi_{yx,k}^2 (n_k + 1) I_i V}{31\pi^4 c_0^4 \Omega_k} \quad (3.19)$$

Für den Anti-Stokes-Prozess ist  $n_k + 1$  durch  $n$  zu ersetzen.  $V_u$  ist das Volumen der Einheitszelle,  $V$  das Wechselwirkungsvolumen mit dem Licht,  $\omega$  die Frequenz des Lichts und  $\Omega_k$  die Frequenz der Schwingung. Mit Gleichung 3.19 erhält man die gleiche  $\omega^4$  Frequenzabhängigkeit wie im klassischen Fall in Gleichung 3.8. Im Gegensatz zur klassischen Beschreibung kommt jedoch noch über die Besetzungszahl  $n_k$  eine Temperaturabhängigkeit für die Intensität hinzu.

### 3.5. Der elektronische Raman-Effekt

Bisher wurde gezeigt, wie sich durch Quasiteilchen die Polarisierbarkeit eines Kristalls ändern kann. Aufgrund der sich verändernden Polarisierbarkeit kommt es zu inelastischer Streuung von Licht. Der Raman-Effekt lässt sich auch anhand eines Feynman-Diagramms (Abb. 3.5) darstellen. Ein Photon erzeugt ein Elektron-Loch-Paar. Das Elektron wechselwirkt dann mit einem Phonon. Die Elektron-Phonon-Wechselwirkung ist in der Zeichnung durch ein Quadrat gekennzeichnet. Am Ende wird wiederum ein Photon erzeugt, welches dann gemessen wird.

Dies ist jedoch nur eine Vereinfachung. Die virtuellen Photonen, die die elektromagnetische Kraft vermitteln, werden vernachlässigt. Selbst in dieser vereinfachten



Darstellung, und streng genommen auch mit der bisherigen klassischen und quantenmechanischen Betrachtung, ist es bereits ersichtlich, dass das einfallende Photon mit den Elektronen des Materials wechselwirkt. Der Raman-Effekt erlaubt somit nicht nur Aussagen über die Symmetrie und die Gitterschwingungen in einem Kristall, sondern auch, in Abhängigkeit von der Stärke der Elektron-Phonon-Kopplung, Rückschlüsse auf die elektronischen Eigenschaften. Die Raman-Spektroskopie ist somit ein vielseitig einsetzbares Werkzeug, um die strukturellen und elektronischen Eigenschaften eines Festkörpers zu untersuchen.



## 4. Experimentelle Details

### 4.1. Das Raman-Spektrometer

Die Energieveränderung und die Intensität des inelastisch gestreuten Lichts ist sehr klein. Dies stellt daher hohe Anforderungen an das Spektrometer. In Abbildung 4.1 ist der prinzipielle Aufbau eines Raman-Spektrometers dargestellt. Als Lichtquelle dient meist ein Laser, da nur dieser eine hohe Ausgangsintensität und Schmalbandigkeit besitzt. Der Probe vorangestellt sind optische Elemente, um Nebenlinien des Lasers zu beseitigen und das Licht auf die Probe zu fokussieren.

Nachdem das Licht an der Probe gestreut wurde, wird es auf eine Filterstufe abgebildet. Diese Stufe filtert die Laserlinie heraus, da diese sonst die schwachen Linien des Raman-Signals überstrahlt. Der Filterstufe folgt eine dispersive Stufe. Diese Stufe fächert das Licht spektral auf und bildet es auf eine CCD-Kamera ab. Die Darstellung und Auswertung des Messsignals, sowie sämtliche Steuerung der Messungen erfolgt über einen Computer.

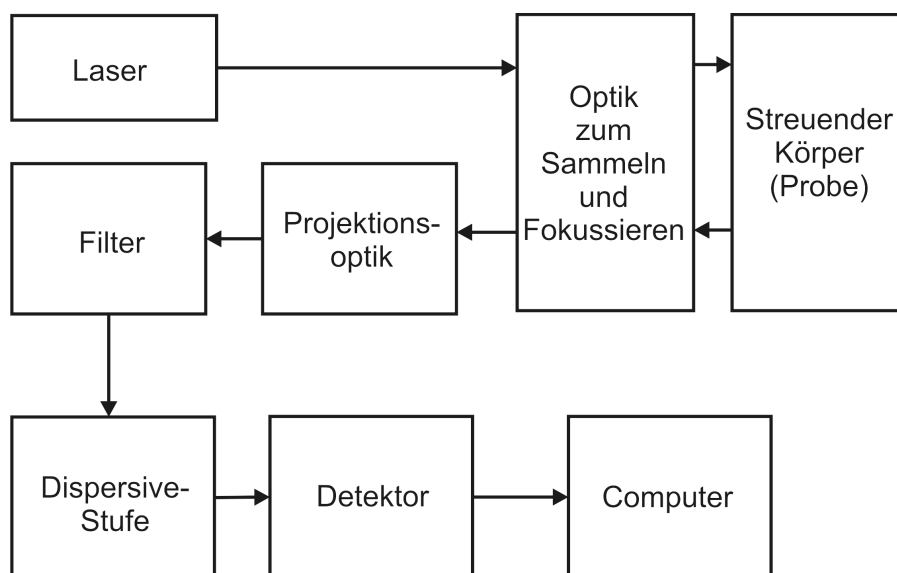


Abbildung 4.1.: Prinzipieller Aufbau eines Raman-Spektrometers.

## 4.2. Das Mikro-Raman-Spektrometer LabRam HR800

In dieser Arbeit wurde ein Mikro-Raman-Spektrometer LabRam HR800 der Firma Horiba Jobin Yvon verwendet. HR800 steht für ein hoch-auflösendes (*high-resolution*) Spektrometer mit einer fokalen Länge von 800 mm. Diese Länge ist deutlich größer als die fokale Länge in anderen Spektrometern, welche üblicherweise ca. 300 mm beträgt. Diese vergrößerte Länge bewirkt die hohe Auflösung des Spektrometers. In Abbildung 4.2 ist der Versuchsaufbau zu sehen. Es können verschiedene Lichtquellen verwendet werden, welche sich hinter bzw. in dem Spektrometer (1) befinden. Standardmäßig ist das Spektrometer auf einen Betrieb mit einem roten Laser (HeNe,  $\lambda = 633 \text{ nm}$ ) ausgelegt. Es wurde erweitert, so dass der Betrieb mit einem UV-Laser (HeCd,  $\lambda = 325 \text{ nm}$ ) und einem grünen Laser (Nd:YAG,  $\lambda = 532 \text{ nm}$ ) möglich ist. Bei (2) ist das Mikroskop und der verwendete Kryostat zu sehen. Der Kryostat wurde bei den druckabhängigen Messungen durch eine Diamantstempel-druckzelle (vgl. Abschnitt 4.3) ersetzt. Mit (3) ist die CCD-Kamera gekennzeichnet. Bei (4) und (5) befindet sich die Elektronik und der Computer zur Datenerfassung und Spektrometersteuerung. (6) kennzeichnet die Heliumkanne, woraus das Helium durch den Kryostaten geleitet wird. Dafür wird das Helium über eine Membranpumpe (7) durch die Leitung gepumpt. Mit dem Turbopumpstand (8) wird das Isolationsvakuum im Kryostaten hergestellt, welches bei den Messungen ca.  $10^{-6} \text{ mbar}$  beträgt.

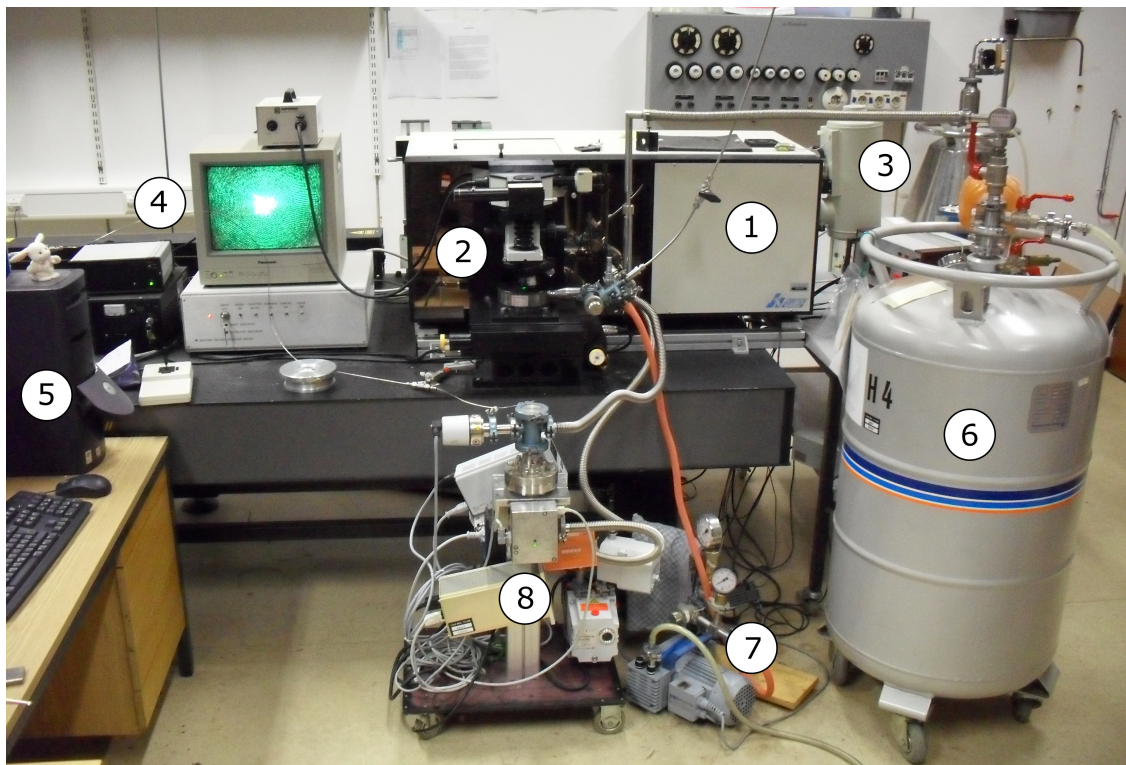
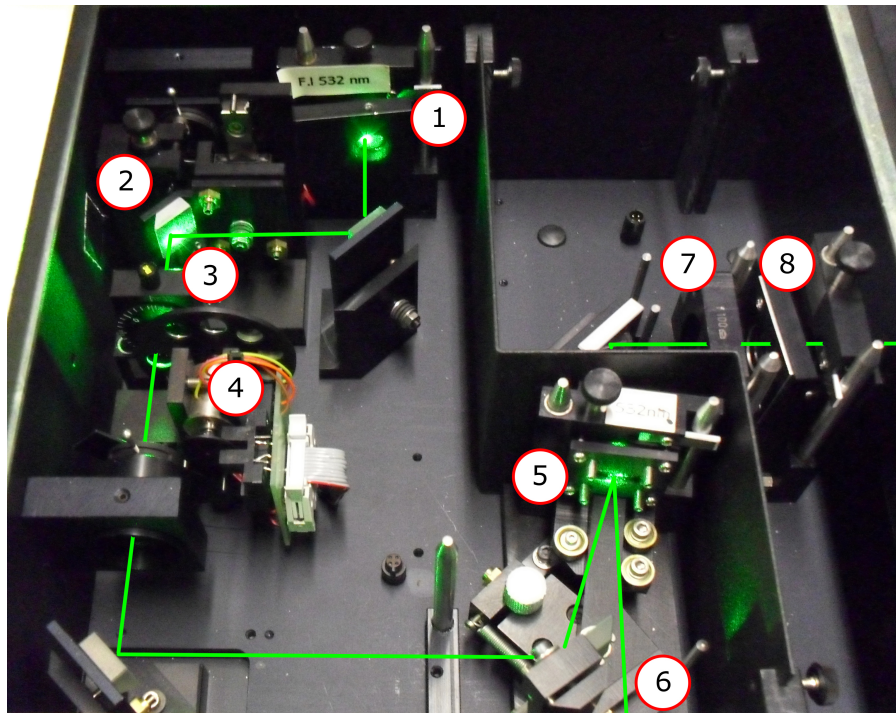


Abbildung 4.2.: Das Mikro-Raman-Spektrometer LabRam HR800.

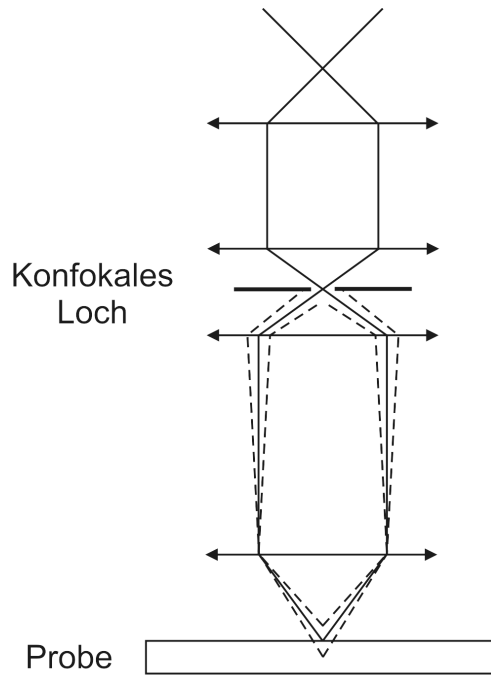


**Abbildung 4.3.:** Teil des Strahlengangs und Filter des LabRam HR800. Die Beschreibung der nummerierten Elemente ist im Text zu finden.

In Abbildung 4.3 ist ein Teil des Strahlengangs im Spektrometer zu sehen. Bei (1) tritt das Licht des grünen bzw. UV-Lasers in das Spektrometer ein. Dort ist es dann möglich, für den Fall des grünen Lasers einen Interferenzfilter einzusetzen. Dieser Filter vermindert Nebenlinien des Lasers und somit erhält man eine bessere Strahlqualität. Nach der Umlenkung an einem Spiegel trifft das Licht auf einen zweiten Spiegel (2). Dieser lässt sich aus dem Strahlengang entfernen, um den roten Laser, welcher sich innerhalb des Spektrometers befindet, zu verwenden.

Bei (3) ist eine drehbare  $\lambda/2$ -Platte zu sehen. Mit dieser wird die Polarisationsrichtung des Lichts vorgegeben. Dahinter befindet sich ein Filterrad mit verschiedenen Graufiltern (4). Die Graufilter ermöglichen eine Abschwächung des Lichts, womit Aufheizeffekte in stark absorbierenden Proben gemindert werden können.

Bei (5) befindet sich ein Sperrfilter (engl. *notch filter*), der mehrere Aufgaben erfüllt. Die verwendeten Notch-Filter bestehen aus mehreren Schichten und filtern die entsprechende Frequenz des Lichts über Interferenz aus. Das Licht wird zunächst an dem Notch-Filter reflektiert und tritt bei (6) in das Mikroskop ein. Dort wird es auf die Probe fokussiert. Der Laserfleck lässt sich je nach Objektiv auf wenige  $\mu\text{m}$  Größe fokussieren. Es stehen mehrere Objektive zur Verfügung. So gibt es ein Objektiv mit 10-facher Vergrößerung und 10 mm Arbeitsabstand, welches es durch die geringe Vergrößerung leicht ermöglicht, kleine Proben in dem Kryostaten zu finden. Für die Messungen im Kryostaten wurde ein  $50\times$  Objektiv verwendet, welches



**Abbildung 4.4.:**

Prinzip eines konfokalen Mikroskops. Nur das Licht aus dem gewünschten Fokuspunkt (durchgezogene Linien) tritt ungehindert durch das konfokale Loch. Licht von oberhalb und unterhalb des Fokuspunktes (gestrichelte Linien) trifft auf die Blende und wird somit nicht gemessen.

einen ähnlichen Arbeitsabstand wie das  $10\times$  Objektiv besitzt. Die Vergrößerung ermöglicht eine Ausdehnung des Laserflecks von weniger als  $10\ \mu$  zu verkleinern. Bei Messungen mit der Druckzelle wurde mit einem  $20\times$  Objektiv gemessen, da dies einen noch größeren Arbeitsabstand von 21 mm besitzt. Der Arbeitsabstand der anderen Objektive reicht für die Druckzelle nicht aus, um die Probe dort zu untersuchen.

Nach dem Streuvorgang wird das Licht von dem Mikroskop gesammelt und trifft wieder auf das Notch-Filter. Diesmal geht jedoch ein Teil des Lichts durch, da es aufgrund der inelastischen Streuung eine andere Energie besitzt und die Interferenzbedingung im Filter nicht erfüllt.

Das Licht wird über einen Spiegel abgelenkt und geht anschließend durch den Analysator (7). Hinter dem Analysator befindet sich für den grünen Laser ein sog. Super-Notch-Filter. Dabei handelt es sich um einen zweiten Notch-Filter, welches die Laserlinie noch einmal deutlich abschwächt und so Messungen mit noch kleineren Energieveränderungen relativ zum Laser erlaubt.

Danach wird das Licht auf eine Lochblende fokussiert. Mit dem Prinzip der konfokalen Mikroskopie wird somit das Licht, welches sich nicht im Fokuspunkt des Lasers befindet, ausgeblendet (vgl. Abbildung 4.4). Dies erlaubt eine bessere Auflösung in Bezug auf laterale Ausdehnung und Tiefe. Bei den Experimenten war das konfokale Loch üblicherweise  $100\ \mu\text{m}$  groß.

Hinter dem konfokalen Loch befindet sich ein Gitter-Monochromator, der das Licht spektral zerlegt und auf eine CCD-Kamera abbildet. Es ist möglich, zwei verschiedene Gitter im Monochromator zu verwenden, eines mit 1800 Linien/mm und eines

Gitter	325 nm	532 nm	633 nm
1800 Linien/mm	6,32	2,12	1,4
2400 Linien/mm	4,52	1,36	0,8

**Tabelle 4.1.:** Spektrales Auflösungsvermögen des Raman-Spektrometers LabRam HR800, welches als volle Halbwertsbreite des Raman-Signals einer Referenzprobe in  $\text{cm}^{-1}$  angegeben ist[11].

mit 2400 Linien/mm. Mit der fokalen Länge von 800 mm ergeben sich dabei verschiedene spektrale Auflösungsvermögen, die in Tabelle 4.1 für die verschiedenen möglichen Laserwellenlängen dargestellt sind. Die Werte sind aus der vollen Halbwertsbreite (FWHM) des jeweiligen Raman-Spektrums einer Referenzprobe gewonnen und daher in der Einheit  $\text{cm}^{-1}$  angegeben und nicht als Einheitenloses  $\Delta\lambda/\lambda$ .

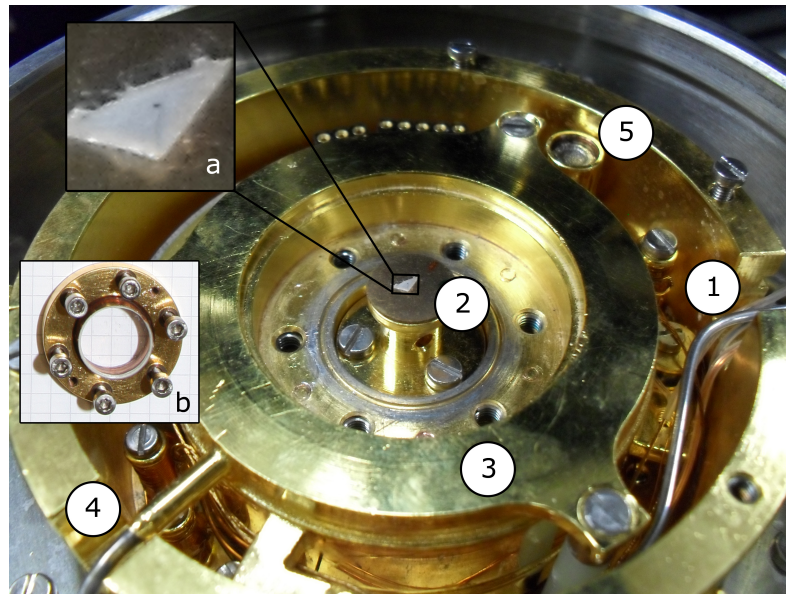
Der CCD-Chip ist  $26\text{ }\mu\text{m}$  groß und besteht aus  $1024 \times 256$  Pixeln. Die Betriebstemperatur der CCD beträgt 140 K. In Abhängigkeit von dem verwendeten Laser und Gitter ergeben sich damit verschiedene Werte für den Energiebereich, den man mit einer Messung erfassen kann. Wird der grüne Laser ( $\lambda = 532\text{ nm}$ ) und das Gitter mit 1800 Linien/mm verwendet, so ergibt sich ein Bereich von ca.  $500\text{ cm}^{-1}$ . Wenn ein größerer Bereich gemessen werden soll, kann dies über die Messsoftware eingestellt werden. Sind die Messbereiche zusammenhängend, so wird standardmäßig eine Überlappung von 100 Pixeln gewählt und aufgrund dessen die Intensitäten der verschiedenen Bereiche angeglichen. Das Angleichen ist notwendig, weil die Intensitäten des Untergrunds in verschiedenen Energiebereichen nicht identisch sein müssen.

Das ganze Spektrometer wird über einen Computer bedient, welcher mehrere Aufgaben erfüllt. Über die Messsoftware werden die Spektren aufgenommen, d. h. es werden die Integrationszeit und der Messbereich ausgewählt und bei größeren, zusammenhängenden Messbereichen die Anpassung der Intensitäten berechnet. Mit der Software kann auch eine Wiederholung der Messung automatisiert werden. Die Spektren werden dabei mehrfach gemessen und gemittelt. Damit werden statistische Fehler, wie thermisches Rauschen und Fehlauslösungen der CCD, minimiert. Über die Software wird außerdem die Ramanverschiebung aus dem CCD-Bild berechnet und in Wellenzahlen angegeben. In der Software ist ebenfalls eine Umrechnung der Rubin-Fluoreszenz zu dem entsprechenden Druck enthalten (vgl. Abschnitt 4.3.4). Außerdem werden sämtliche Spektrometereinstellungen über die Software vorgenommen, d. h. es wird eingestellt, welches Gitter verwendet wird, wie groß das konfokale Loch ist und welcher Graufilter sich im Strahlengang befindet.



### 4.2.1. Der Kryostat KONTI vom Typ Mikro

Für Messungen bei tiefen Temperaturen wurde der Kryostat KONTI vom Typ Mikro der Firma Cryovac (s. Abb. 4.5) verwendet. Die kompakte Bauweise erlaubt es, diesen Kryostaten bei Messungen mit einem Mikroskop zu verwenden. Der hier verwendete Kryostat besitzt einen separaten Probenraum, der es erlaubt, Helium als Kontaktgas einzulassen. Damit wird eine bessere Wärmeankopplung erreicht und die Temperatur, speziell bei tiefen Temperaturen, stabilisiert. Mit diesem Kryostaten sind Temperaturen von 3,5 bis 325 K möglich.

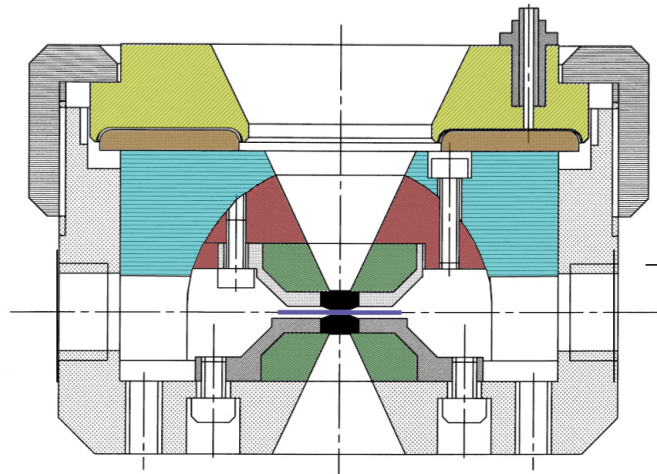


**Abbildung 4.5.:** KONTI-Kryostat. (1) Leitungen für Helium. (2) Probenhalter mit Probe. (a) zeigt eine Vergrößerung der Probe (schwarzer Punkt). (b) ist die Abdeckung, mit der der Probenraum abgeschlossen wird. (3) ist der innere Ring, in dem das flüssige Helium fließt. (4) ist der äußere Ring, in dem das verdampfte Helium abfließt und einen Kühlschild für den inneren Bereich bildet. Bei (5) befindet sich eine Si-Diode, um die Temperatur zu messen.

### 4.3. Die Diamantstempeldruckzelle

Im Rahmen dieser Arbeit wurden auch druckabhängige Messungen durchgeführt. Dazu wurde eine Diamantstempeldruckzelle verwendet. Heutzutage sind Diamantstempeldruckzellen die Methode der Wahl, um sehr große Drücke herzustellen. Die modernen Druckzellen beruhen im Wesentlichen auf den Methoden, die am *National Institute of Standards and Technology* (NIST) entwickelt wurden [112, 113]. Dort haben dann auch S. Block und G. J. Piermarini die Rubin-Fluoreszenz-Methode





**Abbildung 4.6.:** Schematische Zeichnung der Diamantstempeldruckzelle OmniDac-LT.

entwickelt, um Drücke innerhalb einer Diamantstempeldruckzelle zuverlässig bestimmen zu können [114]. Die ersten Raman-Experimente mit Diamantstempeldruckzellen wurden ebenfalls am NIST durchgeführt [115].

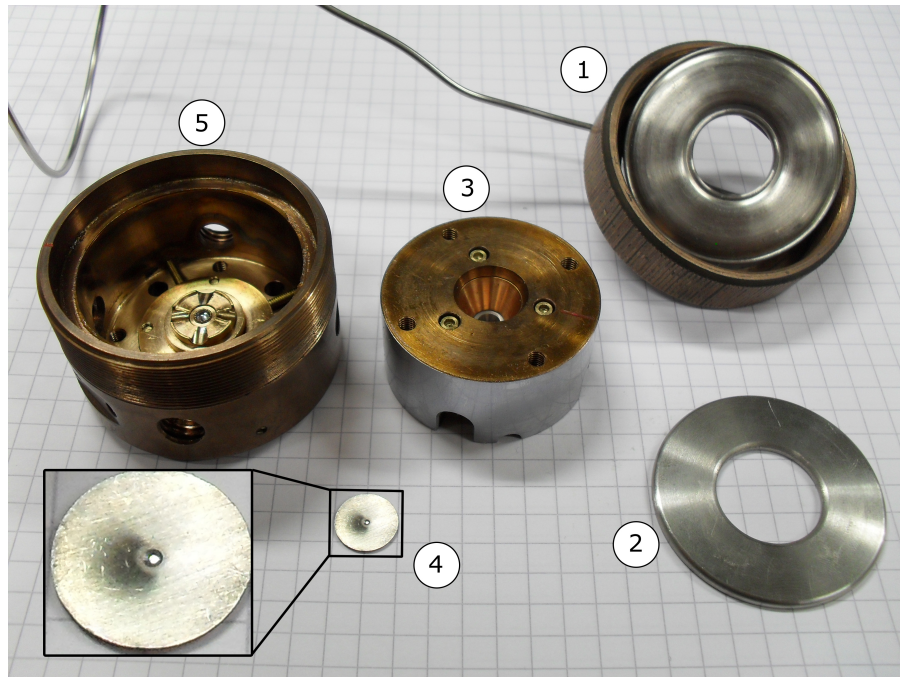
#### 4.3.1. Die Diamantstempeldruckzelle OmniDac-LT

Für die druckabhängigen Messungen wurde eine Diamantstempeldruckzelle vom Typ OmniDac-LT von EasyLab<sup>1</sup> verwendet. In Abbildung 4.6 ist eine Skizze der Druckzelle zu sehen.<sup>2</sup> Bei der verwendeten Druckzelle handelt sich um eine Gasmembran-Diamantstempeldruckzelle, d. h. die Kraft, mit der die Stempel gegeneinander gedrückt werden, wird durch eine sich ausdehnende Stahlmembran erzeugt. Die Stahlmembran ist in der Abbildung 4.6 als grünlicher Bereich gekennzeichnet. Die Kraft wird über einen Stahlring (braun) auf den beweglichen Kolben (hellblau) übertragen und der obere Diamant wird somit gegen den unteren, feststehenden Diamanten gedrückt. Zwischen den beiden Diamantstempeln (schwarz) befindet sich eine Dichtung (blau; engl. *gasket*). Innerhalb der Dichtung befindet sich der Probenraum. Der minimale Arbeitsabstand, der für die Objektive eines Mikroskops für Messungen in der Druckzelle benötigt wird, ergibt sich damit als Abstand der unteren Kante der Druckzelle bis zu der Dichtung und beträgt 12 mm.

Damit ein hoher Druck erreicht werden kann, müssen die Stempel außerdem auf einer harten Halterung befestigt sein. Dies ist notwendig, da sich die Halterung bei

<sup>1</sup>Das Design der Druckzelle stammt von Diacell und wurde unter der Bezeichnung WCM-7(B) vertrieben. Diacell wurde von EasyLab übernommen und dabei änderten sich die Bezeichnungen der Druckzellen.

<sup>2</sup>Verwendung der Zeichnung unter freundlicher Genehmigung von EasyLab.



**Abbildung 4.7.:** Die Diamantstempeldruckzelle *OmniDac-LT*. Beschreibung der nummerierten Elemente ist im Text zu finden.

großen Kräften nicht stark verformen darf [116]. Bei der verwendeten Druckzelle besteht diese Halterung aus Wolframcarbid (WC, grüner Bereich).

Eine wesentliche Voraussetzung für die Erzeugung von hohen Drücken ist eine ausreichende parallele Ausrichtung der beiden Stempelflächen. Ist diese nicht gegeben, so treten große Scherspannungen auf. Diamanten sind gegenüber axialen Drücken sehr stabil, bei Scherungen jedoch droht ein Versagen und damit die Zerstörung der Stempel. Für die Ausrichtung der Stempel gibt es mehrere Methoden [14]. In dieser Druckzelle wird der untere Stempel über Schrauben in xy-Richtung verschoben, so dass beide Stempel in dieser Richtung übereinstimmen.

Eine mögliche Verkipfung wird durch eine Justierung des oberen Stempels beseitigt. Dazu besteht der bewegliche Kolben der Druckzelle im Wesentlichen aus zwei Teilen, wovon der eine halbkugelförmig ist (rot markiert in Abbildung 4.6) und über Stellschrauben in der Oberseite verdreht werden kann. Die Verkipfung der Stempel wird über die Beobachtung von Newton-Ringen überprüft. Dabei werden vorsichtig beide Stempel aufeinander gebracht. Sind diese verkippt, so ergibt sich ein Luftkeil und es sind Newton-Ringe bzw. Interferenzstreifen zu beobachten. Eine gute Justierung ist erreicht, wenn nur 3-5 Newton-Ringe zu beobachten sind.

Die Abbildung 4.7 zeigt die Komponenten der zerlegten Druckzelle *OmniDac-LT*. Bei (1) ist die Gasmembran mit der Gaszuleitung zu sehen. (2) zeigt den Stahlring, der die Kraft auf den beweglichen Kolben überträgt. Der bewegliche Kolben ist

mit (3) markiert. Die drei Stellschrauben aus Messing, mit denen die Verkipfung eingestellt wird, sind dort auf der Oberseite zu erkennen.

(4) zeigt die Dichtung, die sich zwischen den Stempeln befindet und (5) ist der feststehende Teil der Druckzelle. Dort ist der untere Stempel zu sehen. Er ist auf einer Halterung zur xy-Justierung befestigt und seitlich sind die Schrauben zum Verschieben der Halterung zu erkennen.

Die Druckzelle **OmniDac-LT** ist für Verwendung bei optischen und Röntgenversuchen ausgelegt. Der Öffnungswinkel beträgt  $50^\circ$  und für Röntgenuntersuchungen sind die lateralen Bohrungen so groß gewählt, dass  $16^\circ$  vom  $2\theta$  Winkelbereich messbar sind. Der Zusatz **LT** in der Druckzellenbezeichnung steht für eine Tieftemperaturversion der Druckzelle. Der Unterschied zu der Version für Raumtemperatur besteht darin, dass die Zelle aus CuBe besteht und nicht aus Edelstahl. Außerdem sind die Diamanten in die entsprechende Halterung aus CuBe geklemmt und nicht wie üblich geklebt. Das Klemmen erfolgt über einen Metallring aus CuBe, der um die Diamanten befestigt wird. Danach wird beides in die Halterung in der Druckzelle gequetscht. Diese Anordnung ist beim Abkühlen stabiler als eine mit Epoxidharz geklebte Variante, bei der sich die Stempel, aufgrund der verschiedenen Ausdehnungskoeffizienten der verschiedenen Komponenten (Diamant, Harz, WC, CuBe) und des Härtens des Harzes bei tiefen Temperaturen, lösen können.

### 4.3.2. Die Diamantstempel

An die Stempel einer Druckzelle werden sehr hohe Anforderungen gestellt. So müssen die Stempel großen Kräften standhalten und für optische Untersuchungen transparent sein. Sie dürfen auch keine ausgeprägten Absorptionslinien im betrachteten Spektralbereich oder Fluoreszenz aufweisen.

Diamant erfüllt viele dieser Bedingungen [15]. Auch wenn es Ersatz bei niedrigeren Drücken gibt, z. B.  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und SiC [13] bei optischen bzw. WC bei Transportmessungen [117], ist für hohe Drücke im Megabarbereich und bei bestimmten optischen Messverfahren Diamant zu bevorzugen. Diamant wird dabei in zwei Kategorien (Typ I und II) mit je zwei Unterkategorien (a und b) unterteilt [118]. Typ I Diamant enthält Stickstoff-Verunreinigungen und stellt einen Großteil der natürlichen Diamanten dar. Dabei handelt es sich vorwiegend um Typ Ia Diamant (98%), bei dem die Stickstoff-Verunreinigungen schichtförmig angeordnet sind. Bei synthetischem Typ Ib ist der Stickstoff hingegen gleichmäßig verteilt. Typ II Diamanten sind frei von Stickstoff-Verunreinigungen und daher äußerst selten und teuer. Typ IIa Diamanten sind in der Natur zu ca. 2% vertreten. Bei den Typ IIb Diamanten sind zusätzlich die sonst üblichen Bor-Verunreinigungen sehr gering.

Die Auswahl der passenden Diamanten als Stempel hängt von dem jeweiligen Experiment ab. Einige Hersteller bieten Stempel mit geringer Doppelbrechung an. Dies ist speziell für polarisationsabhängige Messungen wichtig. Solche Messungen sind

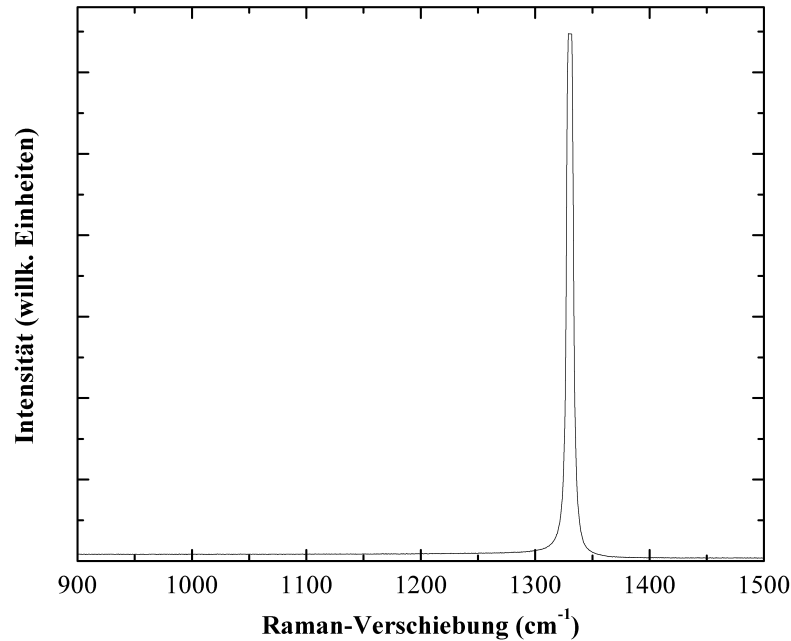


Abbildung 4.8.: Raman-Spektrum von Typ Ia Diamant.

mit Diamantstempeldruckzellen äußerst anspruchsvoll, da sich in den Diamanten aufgrund der auf sie ausgeübten Kraft Verspannungen bilden. Diese Verspannungen wirken depolarisierend, da sich dadurch die optischen Konstanten des Diamanten stark richtungsabhängig und ungleichmäßig verändern können [119]. Ein Nebeneffekt von Stempeln mit geringer Doppelbrechung ist dabei, dass aufgrund der schon im unbelasteten Zustand geringeren mechanischen Verspannungen die Stempel mechanisch stabiler sind als solche mit leichten Verspannungen bzw. Doppelbrechung [14].

Die Art des Experiments bestimmt, welcher Typ von Diamant als Stempel zum Einsatz kommt. Typ IIa weist eine starke Fluoreszenz bei Messungen mit einem Ar-Laser ( $\lambda = 514,5$  nm) auf, welche allerdings bei UV-Lichtquellen ( $\lambda = 368,8$  nm) stark unterdrückt ist [120]. Daher sind Typ IIa Diamanten für Raman-Spektroskopie mit UV-Lasern gut geeignet. Bei Anregung mit einer Laser-Wellenlänge im grünen Bereich, wie es bei einem Argon-Laser oder frequenzverdoppelten Nd:YAG ( $\lambda = 532$  nm) der Fall ist, ist jedoch Typ Ia vorzuziehen, da für diese Laserwellenlänge die Fluoreszenz nicht so ausgeprägt ist wie in Typ IIa Diamanten.

In der Druckzelle, die für diese Arbeit verwendet wurde, kommen Typ Ia Stempel zum Einsatz. Als zusätzliche Option wurde bei der Auswahl der Stempel auf sehr geringe (*ultra-low*) Fluoreszenz geachtet. Abbildung 4.8 zeigt das Raman-Spektrum der Diamantstempel, die in dieser Arbeit verwendet wurden. Bei  $1330\text{ cm}^{-1}$  ist die charakteristische Raman-aktive Mode von Diamant zu beobachten. Es zeigen sich keine weiteren Strukturen oder Fluoreszenz-Effekte.

Neben den optischen Eigenschaften ist die Form der Stempel entscheidend für das Erreichen von hohen Drücken. Der Druck ergibt sich aus der Kraft, mit der man drückt, und der Fläche, auf die gedrückt wird. Selbst bei Experimenten im Mbar-Bereich wird jedoch nur mit einer Kraft von 10 kN gedrückt. Der Maximaldruck ergibt sich dann aus dem Material, welches die Stempel stützt, und der Fläche. Die Verwendung von WC als Halterung für die Stempel erlaubt es, im Vergleich zu einer Halterung aus Metall, die Größe der Fläche um ca. den Faktor 3 zu vergrößern, ohne dabei den Maximaldruck zu verkleinern [116].

Für eine Stempelfläche mit dem Durchmesser  $d$  ergibt sich als empirisches Ergebnis eine Faustregel für den sicheren Maximaldruck von [14]:

$$P_{max}(\text{GPa}) = \frac{10}{d} \frac{1}{\text{mm}} \quad (4.1)$$

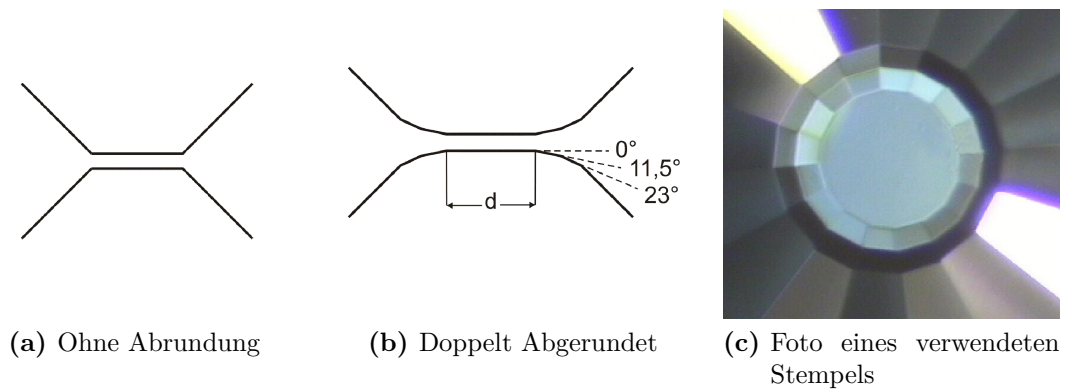
Dieses Verhalten ist jedoch nur als eine grobe Faustregel anzusehen. So besitzt die Druckzelle *Omnidac-LT* (Abb. 4.6) Stempelflächen von  $300\mu\text{m}$ , d. h.  $P_{max} = 33\text{ GPa}$ , ist jedoch auf einen Maximaldruck von 50 GPa ausgelegt. Dieser große Unterschied rührt daher, dass neben der Größe der Stempelfläche noch eine Vielzahl von anderen Faktoren wesentlich für die Stabilität der Stempel ist. So gilt, dass auch die Form der Stempelflächen entscheidend für die Stabilität der Stempel ist, und damit auch für das Erreichen eines hohen Drucks. Die Stempel selbst besitzen üblicherweise einen Druker-Dubbledee-Schliff [116].

Damit die Kräfte auf den Stempeln möglichst uniaxial sind, und für Transportmessungen unter Druck, hat sich eine Stempelfläche mit doppelter Abrundung (engl. *double bevel*) als geeignet erwiesen. Diese Form ist in Abbildung 4.9b dargestellt. Die Abrundung wird dadurch erzielt, dass über zwei Schriffe der Übergang von der Stempelfläche zur Seitenfläche des Diamanten erreicht wird. Meist handelt es sich dabei um Schriffe im Winkel von  $11,5^\circ$  und  $23^\circ$ . Der Winkel zwischen Stempelfläche und Seite beträgt ca.  $45^\circ$  und somit beträgt bei der doppelten Abrundung der nächst kleinere Winkel etwa die Hälfte des vorherigen Winkels. Zum Vergleich ist noch ein Stempel ohne Abrundung gezeigt, bei dem der Übergang direkt geschieht (Abb. 4.9a).

In Abbildung 4.9c ist eine Draufsicht auf einen Stempel aus der Druckzelle zu sehen. Die beiden Abrundungen sind an den Facetten deutlich zu erkennen. Der Stempel besitzt einen Schliff mit 16 Facetten, welcher als ausreichende Näherung eines Kreises angesehen werden kann. Dies sorgt für möglichst symmetrische Spannungen in dem Diamant unter Druck und führt somit zu einer erhöhten Stabilität [14].

### 4.3.3. Das Gasket

Die Verwendung von einer Dichtung (engl. *gasket*) ist ein wesentlicher Schritt auf dem Weg zu den hohen, hydrostatischen Drücken, die heutzutage mit Diamantstempeldruckzellen möglich sind [121].

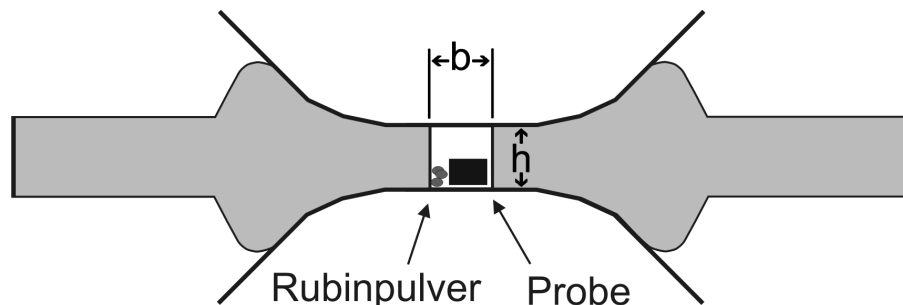


**Abbildung 4.9.:** Verschiedene Stempelflächen.

Wie in Abbildung 4.7 (S. 38) zu sehen ist, ist ein Gasket im Prinzip nur eine Metallscheibe, die sich zwischen den Diamanten befindet. In Abbildung 4.10 ist dies genauer dargestellt. Das Gasket erfüllt dabei trotz seiner Einfachheit mehrere wichtige Aufgaben. Als Dichtung hat es vorrangig die Aufgabe, einen Raum für die Flüssigkeit darzustellen, welche den Druck der Diamantstempel hydrostatisch auf die Probe wirken lässt. Eine weitere wichtige Aufgabe besteht darin, dass das Gasket die Stabilität der Stempel erhöht. Dabei ist es auch ein Indikator für Instabilitäten und kann somit vor dem Versagen der Stempel warnen.

### Das Druckmedium

Die Wahl des Druckmediums hängt von mehreren Faktoren ab. Der Druck soll hydrostatisch sein. Dies ist in Diamantstempeldruckzellen meist jedoch nur näherungsweise erfüllt. Auch wenn man ein flüssiges Druckmedium benutzt, so wird dies bei genügend großen Drücken fest und der Druck wird damit nur quasi-hydrostatisch. So besitzt z. B. He bei Raumtemperatur einen kritischen Druck von 11 GPa, d. h. es ist oberhalb dieses Drucks bei Raumtemperatur fest [122].



**Abbildung 4.10.:** Skizze von Gasket mit Probe und Rubinpulver.

Je nach Anwendung haben sich verschiedene Druckmedien als geeignet erwiesen. In Transportmessungen werden häufig feste, aber weiche Druckmedien wie Steatit oder Kochsalz verwendet [14, 117]. Für optische Messungen, bei denen keine Leitungen aus dem Probenraum nach außen geführt werden müssen, sind jedoch flüssige Druckmedien angebracht. Für sehr hohe Drücke eignet sich eine Mischung aus Methanol und Ethanol im Verhältnis von 4:1 [123]. Diese Mischung verdampft jedoch schnell. Durch Hinzugabe von Wasser kann dies vermindert werden. Das Verhältnis Methanol : Ethanol : Wasser von 16 : 3 : 1 sorgt für ein handhabbares Druckmedium zur Verwendung bis 100 kbar.

Im niedrigeren Druckbereich und für Messungen bei Raumtemperatur bietet sich das Öl *Daphne 7373* der Firma Idemitsu Kosan an [124]. Es ist bei Raumtemperatur flüssig. Da es nicht so schnell verdampft wie das Methanol-Ethanol-Gemisch lässt es sich leichter handhaben. *Daphne 7373* verfestigt sich bei Raumtemperatur bei einem Druck von 2,2 GPa [125]. Bei höheren Drücken muss daher besonders auf nicht-hydrostatische Effekte geachtet werden. Dies wurde mit Hilfe der Messung des Drucks über die Rubin-Fluoreszenz-Methode bei jeder Messung durchgeführt (s. dazu Abschnitt 4.3.4).

Bei tiefen Temperaturen eignet sich das *Daphne* Öl weniger, da sich das Volumen des Öls beim Abkühlen stark verkleinert [126]. Dadurch ergibt sich ein Druckverlust beim Abkühlen von Raumtemperatur zu niedrigen Temperaturen von 5-15% [127]. Dieser Druckverlust ist in Klemmzellen ein Problem, weil die Kraft, mit der gedrückt wird, nicht nachreguliert werden kann und man diesen Druckverlust bei jeder Messung bei tiefen Temperaturen in Kauf nehmen muss. Bei der Gasmembrandruckzelle ist dieses Problem nicht gegeben, da der Gasdruck nachreguliert werden kann und so der Druck auf die Probe konstant bleibt, wobei auf eine Verringerung des Gasdrucks in der Zuleitung zur Membran geachtet werden muss. Dieser Druckzellentyp besitzt nur die Einschränkung aufgrund des kritischen Drucks des verwendeten Gases. So verflüssigt Helium bei 200 bar, dem maximalen Betriebsdruck der Gasmembran in der Druckzelle *OmniDac-LT*, bei einer Temperatur von ca. 5,6 K. Die minimale Betriebstemperatur der Gasmembrandruckzelle mit Helium beträgt somit ca. 6 K [128].

Obwohl der Druck auf die Probe konstant gehalten werden kann, stellt eine große Volumenänderung bzw. Kompressibilität des Druckmediums trotzdem ein Problem für Tieftemperaturmessungen dar. Damit der Druck konstant bleibt, müssen die Stempel bewegt werden. Dies bedeutet jedoch immer Risiken für die Stempel.

Da in dieser Arbeit nur druckabhängige Messungen bei Raumtemperatur durchgeführt wurden, stellt dies jedoch kein Problem dar und es spricht nichts gegen eine Verwendung von *Daphne* Öl als Druckmedium. Der Vollständigkeit halber sei hier jedoch auf passende Druckmedien für tiefe Temperaturen hingewiesen. Dort eignen sich Edelgase und Wasserstoff  $H_2$  [129, 130]. Als Edelgas wird meist Argon oder Helium verwendet. Diese Druckmedien besitzen hohe kritische Drücke, weswegen sie prinzipiell auch für Experimente bei Raumtemperatur geeignet sind. Das Beladen der Druckzelle mit so einem Druckmedium ist jedoch technisch anspruchsvoll.

Das Beladen mit Ar, He oder H<sub>2</sub> kann über zwei Methoden geschehen. In den Probenraum der Druckzelle muss die Probe eingebracht werden, um dann die Druckzelle - nicht komplett verschlossen - in einem Behälter mit dem Druckmedium beladen zu können. Bei der ersten Methode wird bei tiefen Temperaturen beladen. Ein Kryostat dient als Behälter für die Druckzelle. Die Temperatur ist dann so gewählt, dass das entsprechende Druckmedium flüssig ist [129]. Wenn sich das Druckmedium in dem Probenraum befindet, wird die Zelle geschlossen. Die Druckzelle kann dann bei Bedarf aus dem Kryostaten entfernt und dann an einem anderen Messplatz verwendet werden.

Bei der zweiten Methode wird das entsprechende Gas unter hohem Druck in den Probenraum gebracht, d. h. es muss ein entsprechender Druckbehälter für die Druckzelle verwendet werden. Sobald das Gas in dem Probenraum ist, wird die Druckzelle wieder geschlossen [122].

### Das Gasket in der Anwendung

Obwohl das Gasket schon 1959 von Bridgman verwendet wurde, um Flüssigkeiten unter Druck messen zu können, wurde erst 1989 von Dunstan eine Theorie entwickelt, um das Verhalten des Gaskets in einer Druckzelle zu beschreiben [131–133]. Diese Theorie beschreibt, wie das Gasket den Probenraum abdichtet und die Stabilität der Stempel erhöht und soll im Folgenden kurz umrissen werden.

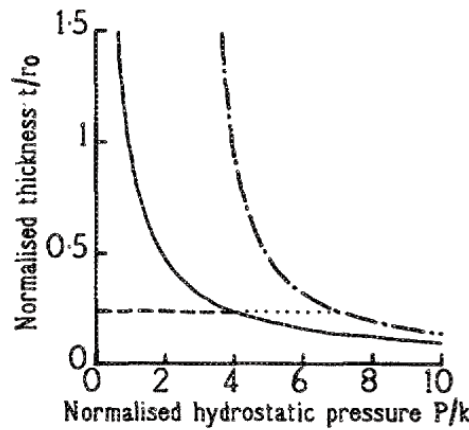
Ausgangspunkt ist eine Theorie von Schroeder und Webster [134], mit der das Prägen von Münzen beschrieben wird. Sie behandelt die plastische Deformation von Metall zwischen zwei Stempeln. Dunstan erweitert diese Theorie in der Hinsicht, dass die Metallscheibe einen größeren Durchmesser als die Stempel besitzt, und sich in der Mitte der Metallscheibe ein Loch befindet.

Wird ein Gasket zwischen zwei Stempeln zusammengedrückt, so verformt es sich plastisch und wird nach außen gepresst. Aufgrund der Reibungskraft zwischen den Stempeln und der Metallscheibe ist der Druck hydrostatisch. Die maximale Reibung ergibt sich durch den Schermodul des Metalls. Der Modul gibt an, wann das Metall über die Stempel gleitet und sich nicht mehr nur schert. Solange es schert, besitzt es eine stationäre Oberfläche zum Stempel.

In einer Druckzelle muss in der Mitte des Gaskets ein Loch sein, welches das Druckmedium und die Probe enthält. Vernachlässigt man die Probe und nimmt man weiterhin an, dass das Druckmedium inkompressibel ist, so kann mit der Normalspannung der Stempel und dem dazugehörigen Druck ein maximaler Wert für die Gasketdicke  $t_{max}$  berechnet werden. Oberhalb dieser Dicke überschreitet die radiale Spannung im Gasket den Schermodul und das Gasket beginnt zu fließen. Die maximale Dicke ergibt sich als:

$$t_{max} = \frac{2k}{\sqrt{3(P - nk)}}(r_0 - r_g) \quad (4.2)$$





**Abbildung 4.11.:** Maximale Dicke des Gaskets nach Gleichung 4.2 aus [131]. Durchgezogene Linie für  $n = 0$  und Strich-Punkt-Linie für  $n = 3$ . Die gestrichelten Geraden unter den Kurven beschreiben das Verhalten im *dünnen* Regime.

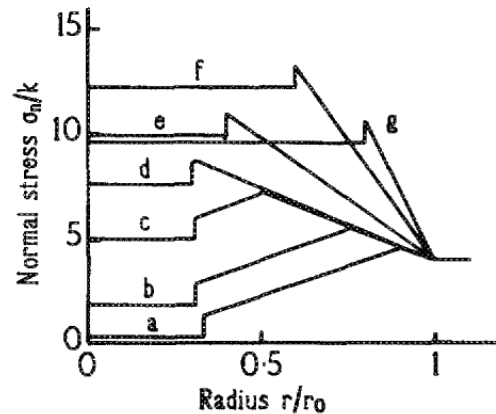
Dabei sind  $k$  die Scherspannung,  $P$  der hydrostatische Druck,  $r_0$  der Radius der Stempelflächen und  $r_g$  der Radius des Lochs im Gasket.  $n$  bezeichnet den Unterstützungsfaktor. Dieser beschreibt die Unterstützung der Stempel durch den Bereich des Gaskets, der seitlich an den Stempeln anliegt. Sei  $t_0$  die ursprüngliche Dicke des Gaskets und  $h$  die Dicke des Gaskets zwischen den Stempeln (vgl. Abb. 4.10), so ergeben sich verschiedene Fälle für  $n$ .

Für die Bridgman Druckzelle ist  $n = 0$ . Für eine Diamantstempeldruckzelle ergibt sich  $n = 1$ , wenn die Gaskets nicht vorgedrückt wurden, und  $n > 1$  wenn sie vorgedrückt wurden, d. h.  $h < t_0$ . Das Vordrücken geschieht in der Vorbereitung der Messung. Dabei wird die Druckzelle mit einem Gasketrohling, der ohne Loch ist, betrieben. Die Stempel drücken das Gasket zusammen und es verformt sich plastisch, so dass die Abdrücke der Stempel erkennbar sind und das Gasket in dem Bereich, wo die Stempel Druck ausgeübt haben, dünner ist.

Nach Dunstan [131] ergibt sich der Unterstützungsfaktor  $n$  zu

$$n = 2 \ln(t_0/h) + 1 \quad (4.3)$$

Die verwendeten Gaskets aus Stahl besitzen eine Dicke von  $250 \mu m$  und wurden auf  $50$  bis  $60 \mu m$  vorgedrückt. Damit ergibt sich  $n \approx 3,9$ . Wie man in Gleichung 4.2 sieht, erhöht sich durch das Vordrücken die maximale Dicke des Gaskets deutlich. Die Dicke des Gaskets  $t_{max}$  ist in Abbildung 4.11 über dem hydrostatischen Druck aufgetragen (durchgezogene und strich-punktierte Linien). Wie aus Gleichung 4.2 ersichtlich ist, sinkt mit steigendem Druck die maximale Dicke.

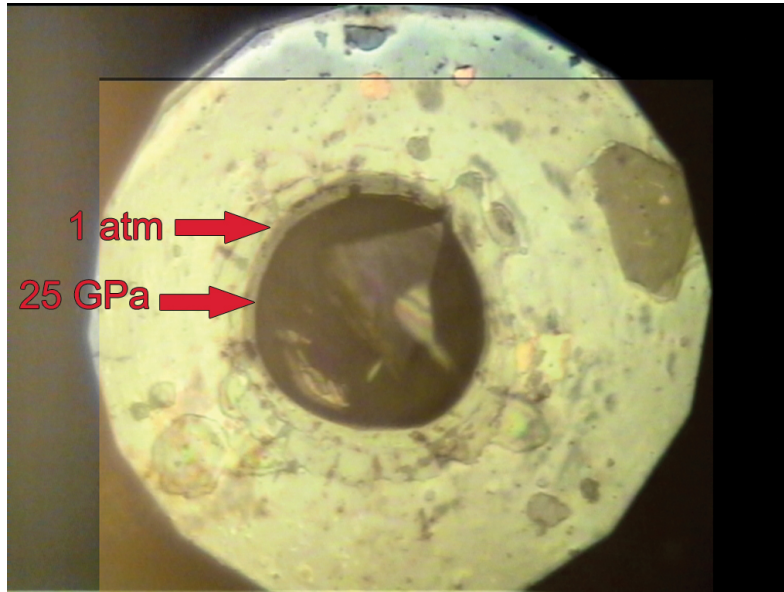


**Abbildung 4.12.:** Spannungs-Radius-Diagramm für ein Gasket nach [131]. Anfangs befindet sich das Gasket im dünnen Regime (a-d) und geht ins dicke Regime über (e-g)

Es ist möglich, dass die Dicke des Gaskets unterhalb der Werte der Kurven aus Abbildung 4.11 liegt. In diesem Fall spricht man davon, dass sich das Gasket im *dünnen* Regime befindet. Entspricht die Dicke dem Wert aus Gleichung 4.2, so befindet man sich im *dünnen* Regime. Wenn die Stempel ein dünnes Gasket zusammendrücken, so kann es sich nicht plastisch verformen und nach außen fließen, da es sich ansonsten auf der durchgezogenen Linie in Abbildung 4.11 befinden würde. Für dieses Fließverhalten gelten die Rechnungen, die auf Gleichung 4.2 führen. Eine Deformation eines dünnen Gaskets kann damit nur dazu führen, dass das Gasket nach Innen ins Gasketloch fließt und sich damit der Durchmesser des Lochs verringert. Dabei bleibt die Dicke des Gaskets bei steigendem Druck näherungsweise konstant. Diese ist in Abbildung 4.11 durch die gestrichelten Geraden dargestellt. Das Gasket ist solange im dünnen Bereich, bis es bei entsprechendem Druck die Kurve für das dicke Gasket schneidet. Steigt der Druck weiter, so folgt die Gasketdicke der Kurve für das dicke Gasket. Da sich nun das Gasket im dicken Regime befindet, kann es nun nach außen fließen. Damit ändert sich die Dicke des Gaskets und daraus folgt, dass das Loch im Gasket größer wird.

Dies ist auch in dem Spannungs-Radius-Diagramm in Abbildung 4.12 aus [131] zu sehen. Dort ist die Normalspannung auf das Gasket gegen den normierten Radius  $r/r_0$  des Gaskets aufgetragen. Anfangs befindet sich das Gasket im dünnen Regime (a) und der Druck wird erhöht. Während der Druck erhöht wird, verkleinert sich der Radius des Lochs (a-d). Nach (d) ist das Gasket nicht mehr im dünnen Regime und bei weiterem Erhöhen des Drucks nimmt der Radius des Gaskets zu.

Das Gasket erreicht bei (g) den Bereich, in dem es instabil ist. Dieser Bereich ist zu vermeiden, da dort jede Asymmetrie nur verstärkt wird und dies meist zu einem Versagen der Stempel führt.



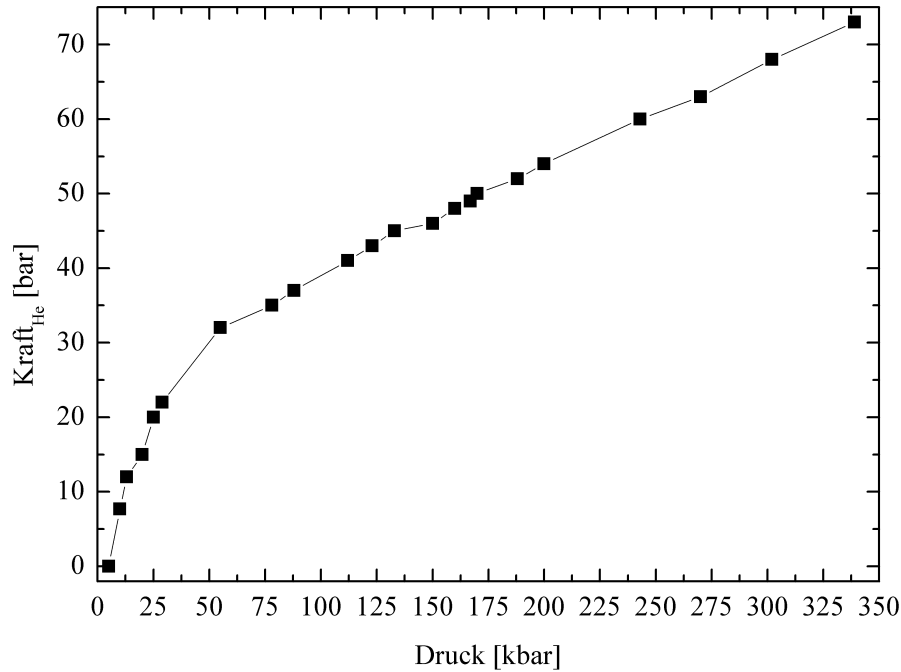
**Abbildung 4.13.:** Gasketloch bei 0 GPa und 25 GPa. In der Mitte des Lochs befindet sich die Probe.

Die Präparation von einem Gasket führt immer zu leichten Asymmetrien. So ist das Gasketloch nie in der Mitte des Gaskets, wobei eine Abweichung von einigen  $\mu\text{m}$  noch tolerierbar ist. Eine leichte Verkippung der Diamantstempel ist eine andere unvermeidbare Asymmetrie. Wie schon oben beschrieben, sind 3-5 Newton-Ringe noch eine akzeptable Verkippung.

Im unstabilen Bereich führt dies dazu, dass das Gasketloch sich nicht gleichmäßig vergrößert. Die Breite des Gaskets kann somit sehr schnell nicht ausreichend sein, um den Druck zu unterstützen. Dies kann zum Versagen der Stempel führen. Bei einer Vergrößerung der Asymmetrien der Bohrung muss daher das Experiment abgebrochen werden.

In Abbildung 4.12 ist zu erkennen, wie das Gasket abdichtet. Außerhalb des Lochs ist aufgrund des Schermodul des Metalls  $k > 0$  die Normalspannung größer als innerhalb des Lochs, da dort für die inkompressible Flüssigkeit  $k = 0$  gilt. Der hydrostatische Druck ist proportional zur Normalspannung  $\sigma_n$  und es gilt  $\sigma_n = \sigma_r + k$  [131].  $\sigma_r$  ist die radiale Spannung im Gasket. Damit ist der Druck an der Grenze des Lochs im Metall größer als in der Flüssigkeit und das Loch ist abgedichtet.

Im Experiment kann man überprüfen, ob sich das Gasket im dünnen bzw. dicken Regime befindet, indem man das Gasketloch beobachtet. Wenn der Druck erhöht wird und das Loch sich verkleinert, ist es noch im dünnen Regime. Wird es größer, so befindet sich das Gasket im dicken Regime. Das Experiment sollte daher abgebrochen und für den nächsten Versuch ein dünneres Gasket verwendet werden.



**Abbildung 4.14.:** Kraft-Druck-Kurve. Die Kraft ergibt sich aus dem He-Druck, welcher die Stempel aufeinander drückt. Der Druck wurde über die Rubin-Fluoreszenz-Methode bestimmt.

Fotos des Gasketlochs sind in Abbildung 4.13 dargestellt. Die Abbildung besteht aus zwei Bildern: eines aufgenommen bei 0 GPa und eines bei 25 GPa. Anschließend wurden sie übereinander gelegt, damit die Verkleinerung des Gasketlochs sichtbar ist. Die Radien sind mit roten Pfeilen markiert. Es ist zu erkennen, dass die Verformung nicht gleichmäßig ist, der Radius aber für steigenden Druck kleiner wird. Das Gasket ist somit im dünnen Regime. Falls das Gasketloch optisch nicht beobachtbar ist, kann alternativ bzw. zusätzlich die Kraft-Druck-Kurve betrachtet werden. In dieser wird die Kraft auf den Stempeln über dem gemessenen Druck aufgetragen. Im dünnen Regime ist diese Kurve superlinear und im dicken sublinear. Bei einem Unterstützungsfaktor  $n > 0$  wird diese Kurve komplizierter, bleibt aber in den gewünschten Stabilitätsbereichen linear [131]. Hier gilt, dass das Experiment abgebrochen werden sollte, wenn kein lineares Verhalten mehr beobachtet werden kann.

In Abbildung 4.14 ist die Kraft-Druck-Kurve aus einem Experiment dargestellt. Die Kraft auf die Stempel ist proportional zu dem Druck in der Gasmembran und daher ist sie als He-Druck in der Membran in bar angegeben. Der Druck in der Zelle wurde über die Rubin-Fluoreszenz-Methode bestimmt. Man erkennt ein lineares Verhalten. Die verschiedenen Steigungen ergeben sich durch den hohen Unterstützungsfaktor.

Die Rechnungen von Dunstan ergeben, dass das Loch im Gasket  $r_g$  nicht größer sein darf als  $r_g = r_0/2$ . Für eine gleichmäßigere Druckverteilung innerhalb des Gasketlochs und eine erhöhte Stabilität der Stempel ist es jedoch ratsam, dass  $r_g = r_0/3$  ist [131].

Die Stempel der hier verwendeten Druckzelle besitzen eine Stempelfläche von  $300\,\mu\text{m}$ . Daher wurde ein Loch mit einem Durchmesser von  $100\,\mu\text{m}$  in das Gasket gebohrt. Meist wird als Material für Gaskets Stahl verwendet, so auch für diese Arbeit. Für Röntgenuntersuchungen hingegen eignet sich CuBe, da diese Legierung transparent für Röntgenstrahlung ist. Für besonders hohe Drücke bietet sich, aufgrund seiner großen Härte, z. B. Rhenium an [135].

#### 4.3.4. Die Rubin-Fluoreszenz-Methode

Neben der Probe und dem Druckmedium befindet sich noch Rubinpulver im Loch des Gaskets (Abb. 4.10 S. 42). Das Rubinpulver dient dabei als Drucksensor. Bei der Rubin-Fluoreszenz-Methode wird Rubin mit einem Laser zur Fluoreszenz angeregt. Die Wellenlänge der starken Fluoreszenzlinien  $R_1 = 692,7\,\text{nm}$  und  $R_2 = 694,2\,\text{nm}$  ist temperatur- und druckabhängig. Über die Wellenlängenänderung wird der Druck bestimmt. Diese Methode eignet sich zur Druckbestimmung in Diamantstempeldruckzellen, da die Diamanten einen optischen Zugang zum Probenraum erlauben. Zur Druckbestimmung wird dabei meist nur die  $R_1$ -Linie verwendet, da sie deutlich stärker als die  $R_2$ -Linie ist [114, 136].

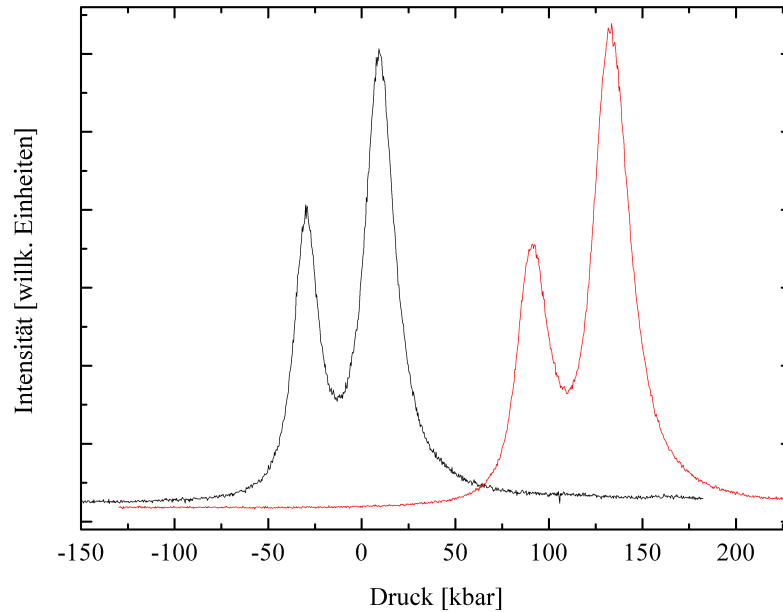
Rubin-Fluoreszenz-Messungen sind für verschiedene Drücke in Abbildung 4.15 dargestellt. Es ist je eine Messung für kleinen Druck (10 kbar, schwarze Kurve) und hohen Druck (133 kbar, rote Kurve) gezeigt. Der Druck wurde direkt über die Messsoftware aus der Wellenlänge berechnet. Dazu wird die Beziehung von Mao und Bell verwendet [130]

$$\lambda = \lambda_0(1 + p \cdot B/A)^{1/B} \quad (4.4)$$

bzw.

$$p(\text{Mbar}) = (A/B)[(\lambda/\lambda_0)^B - 1] \quad (4.5)$$

Die Parameter  $A$  und  $B$  sind nach Mao und Bell  $A = 19,04\,\text{Mbar}$  und  $B = 5$ . Die Werte ergeben sich aus einem Vergleich der Rubin-Fluoreszenz mit dem spezifischen Volumen verschiedener Metalle, welches aus Schockwellen-Experimenten bestimmt wird. Bei Mao und Bell waren dies Kupfer, Molybdän, Silber und Palladium [137]. Diese Skala soll eine Gültigkeit bis 1 Mbar besitzen. Für sehr hohe Drücke muss darauf geachtet werden, welche Rubin-Skala man verwendet. Piermarini *et al.* entwickelten eine Rubin-Skala, die bis 20 GPa gute Werte liefert [136]. Diese Skala wurde über die Kompression von NaCl bestimmt und ergibt ein lineares Verhalten von Rubin-Fluoreszenz-Wellenlänge und Druck. Die Skala von Mao



**Abbildung 4.15.:** Rubin Fluoreszenz bei verschiedenem Druck. Die schwarze Kurve entspricht dem Fluoreszenz-Signal bei 10 kbar und die rote Kurve einer Messung bei einem Druck von 133 kbar. Die Wellenlänge der Fluoreszenz ist mit Hilfe der Gleichung von Mao und Bell (Gleichung 4.5) bereits in Druck (kbar) umgerechnet [130].

und Bell ist eine sehr häufig verwendete Skala und liefert sehr gute Werte bis zu einem Druck von 50 GPa. Holzapfel entwickelte eine weitere Skala, da Röntgen- und Ultraschall-Experimente Abweichungen von der Skala von Mao und Bell zeigten. Diese Abweichungen äußern sich im Parameter  $A$ , dessen Werte von 1788 bis 1872 GPa schwanken [138, 139]. Die Skala von Holzapfel zeigt bei Drücken größer als 30 GPa Abweichungen zu Mao und Bell und liefert dort bessere Werte [138]. Allerdings wird dazu noch ein dritter Parameter  $C$  benötigt. Da in dieser Arbeit der maximale Druck bei weniger als 50 GPa lag, liefert die Skala von Mao und Bell ausreichend genaue Werte. Diese besitzt bei 50 GPa einen Fehler von ca. 5 %, das entspricht einem Fehler in der Bestimmung des Drucks von 2,5 MPa.

## 5. Ergebnisse und Diskussion: FeSi

### 5.1. Herstellung

#### 5.1.1. Kristallzucht von FeSi

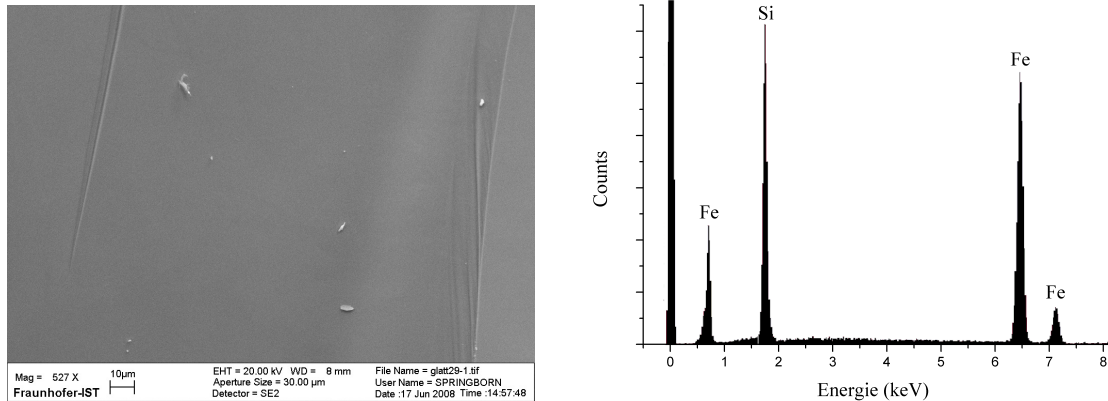
Um die intrinsischen Eigenschaften einer Verbindung zu untersuchen, ist eine gute Qualität der Proben notwendig. Insbesondere bei FeSi zeigt sich, dass Verunreinigungen bzw. Abweichungen von der Stöchiometrie bei niedrigen Temperaturen zu einem Anstieg in der magnetischen Suszeptibilität führen, der nicht intrinsisch ist [21]. In Photoemissionsmessungen wurde festgestellt, dass diese Verunreinigungen in FeSi zu zusätzlichen Zuständen in der Nähe der Bandlücke führen [140]. Eine genaue Untersuchung der Bandlücke wird somit durch diese Verunreinigungen erschwert.

Zur Züchtung von halbleitenden bzw. metallischen Kristallen hat sich das nach seinem Erfinder benannte Czochralski-Verfahren bewährt [141]. Am Institut für Physik der kondensierten Materie der TU Braunschweig wurden FeSi-Einkristalle von Dr. Menzel mit der Tri-Arc Czochralski-Methode hergestellt und freundlicherweise für diese Arbeit zur Verfügung gestellt. Das Herstellungsverfahren soll hier kurz dargestellt werden.

Für die Synthese von FeSi wurden Fe (99,98+%, Alfa Aesar) und hochreines Si ( $\rho_n = 300 \Omega\text{cm}$ ,  $\rho_p = 3000 \Omega\text{cm}$ , Preussag AG) eingewogen. Das Phasendiagramm der Fe-Si-Verbindungen zeigt, dass die sog.  $\epsilon$ -Phase von FeSi bei Fe-Konzentrationen von 49 bis 50,8 Atom-% stabil ist [142]. Bei Raumtemperatur gibt es weitere stabile Phasen,  $\text{Fe}_3\text{Si}$  und  $\text{Fe}_5\text{Si}_3$ . Diese Phasen und mögliche Fe-Ausscheidungen bei der Kristallzucht werden häufig für die magnetische Restsuszeptibilität bei tiefen Temperaturen verantwortlich gemacht [51, 52, 75, 143]. Daher wurde vorgeschlagen, dass durch einen Si-Überschuss beim Einwiegen diese Verunreinigungen vermieden werden können.

Neue Untersuchungen mit gezieltem Si- bzw. Fe-Überschuss zeigen jedoch, dass die Restsuszeptibilität weniger durch Fe-, sondern durch Si-Überschuss zustande kommt [20].

Die eingewogenen Materialien wurden mit einer Lichtbogenschmelzanlage eingeschmolzen. Die Anlage wurde auf einen Druck von  $10^{-6}$  mbar abgepumpt und, damit der Lichtbogen gezündet werden kann, mit 0,5 bar Ar (99,99%) geflutet. Die Temperatur zum Einschmelzen lässt sich über die Leistung des Lichtbogens



**Abbildung 5.1.:** (links) REM-Aufnahme von FeSi bei 527-facher Vergrößerung. (rechts) EDX-Aufnahme, die die Zusammensetzung der FeSi-Probe zeigt.

sehr genau einstellen. Die Elektrode für den Lichtbogen ist beweglich, wodurch eine bessere Homogenität der Schmelze erreicht wird.

Die erstarrte Ausgangsschmelze wird danach in die Triarc-Czochralski-Apparatur eingebaut. Wiederum wird die Anlage auf  $10^{-6}$  mbar evakuiert und anschließend mit 0,5 bar Ar geflutet. Die Schmelze befindet sich in einem wassergekühlten Kupfertiegel. Durch die Kühlung bleibt die Schmelze am Rand zum Kupfertiegel während des Kristallwachstums fest und reagiert nicht mit dem Kupfer. Die Schmelze bildet somit einen eigenen Tiegel.

Bei der Triarc-Anlage besteht die Heizung aus drei Wolframelektroden, welche im Winkel von  $120^\circ$  angeordnet sind. Aufgrund dieser Anordnung wird ein ausreichend gleichmäßiges Heizen der Schmelze erreicht. Um das Kristallwachstum zu starten, wird ein Impfkristall in die flüssige Schmelze eingetaucht. Der Impfkristall ist ein Kristall aus demselben Material. Beim Eintauchen schmilzt der Impfkristall ein wenig auf. Anschließend wird der Impfkristall langsam aus der Schmelze gezogen. Dabei kristallisiert das Material aus der Schmelze am Impfkristall und es bildet sich eine Wachstumsfront. Um die Homogenität zu erhöhen werden sowohl Tiegel als auch Impfkristall während des Wachstums gegenläufig gedreht.

Die mit dieser Methode hergestellten Kristalle besitzen eine Länge von ca. 5 cm bis 10 cm und einen Durchmesser von 5 mm [20]. Für Experimente werden die Kristalle in ca. 1 bis 2 mm dicke Scheiben gesägt. Für die Druckexperimente wurden die Scheiben auf ca.  $40 \mu\text{m}$  Dicke geschliffen und zerteilt. Für die Raman-Untersuchungen sind die Proben poliert. Abschließend wurden die Proben noch in einer Mischung aus Salpeter-, Fluss- und Essigsäure geätzt.



### 5.1.2. Untersuchungen zur Stöchiometrie

Das hier untersuchte  $\varepsilon$ -FeSi ist nur in einem kleinen Bereich im Phasendiagramm, mit einer Fe-Konzentration von 49% bis 50,8%, stabil. Obwohl die Ausgangssubstanzen sorgfältig eingewogen und aufgeschmolzen wurden, kann eine Abweichung von der 1:1 Stöchiometrie nicht ganz ausgeschlossen werden.

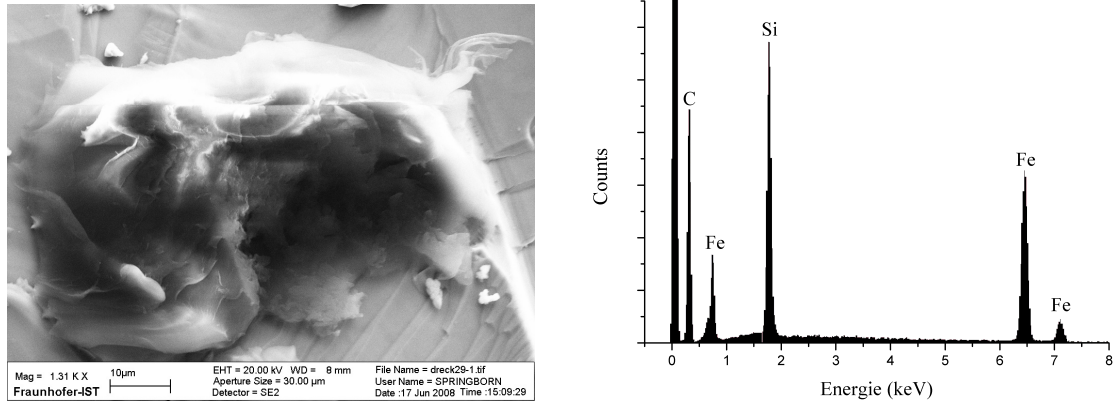
Dies kann daran liegen, dass es beim Aufschmelzen durch den Lichtbogen lokal zu großen Temperaturunterschieden in den aufzuschmelzenden Materialien kam und geringe Mengen des Materials aus dem Tiegel sprangen. Diese wurden zwar vor dem erneuten Aufschmelzen wieder hinzugefügt, doch ist ein Fehler in der Stöchiometrie trotzdem möglich.

Das Kristallwachstum mit der Triarc-Czochralski-Methode ist relativ schnell. Die hier untersuchten Kristalle wurden mit einer Geschwindigkeit von ca. 10 mm/h gezogen, d. h. das gesamte Wachstum ging über einen Zeitraum von Stunden. Trotz dieser relativ kurzen Zeit spielt der Dampfdruck der verschiedenen Materialien eine Rolle. Wenn die Dampfdrücke von Fe und Si zu unterschiedlich sind und einer der Dampfdrücke in der Größe des Hintergrunddrucks ist, dann ändert sich das Mengenverhältnis in der Schmelze zugunsten des Materials mit dem niedrigeren Dampfdruck. Jedoch sind die Dampfdrücke von Fe ( $3,9 \cdot 10^{-5}$  mbar) wie auch Si ( $2,6 \cdot 10^{-4}$  mbar) deutlich geringer als der Hintergrunddruck von ca.  $5 \cdot 10^2$  mbar, weswegen diese Fehlerquelle wohl vernachlässigbar ist.

Dennoch ist eine genauere Untersuchung der Stöchiometrie unerlässlich. Dazu wurden die Proben am Fraunhofer Institut für Schicht- und Oberflächentechnik von Frau Springborn mit einem Rasterelektronenmikroskop (REM) untersucht. Zusätzlich zu den REM-Untersuchungen wurde mit Hilfe von energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDX) die Stöchiometrie untersucht. Durch die hochenergetischen Elektronen (20 keV) des REM werden beim EDX die Atome in der Probe zu Lumineszenz angeregt. Diese Lumineszenz liegt im Röntgenbereich und ist elementspezifisch. Um die Zählraten zu kalibrieren wurde eine Silizium-Probe gemessen. Damit ergibt sich ein Fehler in der Bestimmung der Zusammensetzung von ca. 0,5 %.

Die REM-Aufnahme und die EDX-Ergebnisse einer FeSi-Probe mit nomineller 1:1-Stöchiometrie sind in Abb. 5.1 dargestellt. Im linken Teil der Abb. 5.1 ist ein REM-Bild bei 527-facher Vergrößerung gezeigt. Es zeigt, dass die Probe glatt und homogen ist. Die EDX-Messung im rechten Teil zeigt, dass die Probe nur Fe und Si enthält. Eine Auswertung der Zählraten ergibt eine Probenzusammensetzung aus 50,45 % Si und 49,55 % Fe. Dies ist im Rahmen der Messgenauigkeit eine gute Übereinstimmung zu der Einwaage.

An wenigen Stellen auf der Probe waren dunkle Bereiche sichtbar. Die REM-Aufnahme von so einer dunklen Stelle ist in Abb. 5.2 gezeigt. Da diese Bereiche so klein sind, wurde die Aufnahme mit 1310-facher Vergrößerung aufgenommen.



**Abbildung 5.2.:** (links) REM-Aufnahme einer dunklen Stelle in FeSi bei 1310-facher Vergrößerung. (rechts) EDX-Aufnahme dieser Stelle in der FeSi-Probe, die C-Verunreinigungen aufzeigt.

Die EDX-Analyse zeigt, dass es sich bei den dunklen Stellen um Verunreinigungen handelt, die vorwiegend aus Kohlenstoff bestehen.

Kohlenstoff als Verunreinigung ist bei solchen Kristallen nicht ungewöhnlich. Das Wachstum findet nicht bei Ultra-Hoch-Vakuum-Bedingungen statt und die Wellen, die für die Drehung des Impfkristalls und des Tiegels sorgen, sind gefettet. Außerdem wird die Kammer mit einer Öldiffusionspumpe gepumpt. Eine Kontamination der Kammer soll zwar durch eine Kühlfalle minimiert werden, ist jedoch nicht vollkommen auszuschließen. Die Verunreinigungen sind jedoch nur oberflächlich und lassen sich durch Ätzen entfernen. Daher stellen sie kein Problem zur Bestimmung der intrinsischen Eigenschaften des FeSi mit Oberflächensensitiven Methoden dar.

## 5.2. Struktur von FeSi

### 5.2.1. Kristallstruktur

$\epsilon$ -FeSi kristallisiert in der kubischen B20-Struktur [144]. Die Einheitszelle enthält dabei 4 Formeleinheiten FeSi (vgl. Abb. 5.3). Die B20-Struktur ergibt sich aus der B1-Struktur (NaCl) durch Verformung entlang der [111]-Richtung. Die Raumgruppe ändert sich dabei von  $Fm\bar{3}m$  zu  $P2_13$ . Während diese Symmetrie kubisch bleibt, ändert sich die Punktsymmetrie von  $O_h^5$  zu  $T^4$  und ist somit tetraedisch.

Fe und Si besetzen in der Einheitszelle die Wyckoff-Positionen  $4a$  mit den internen Koordinaten  $(u, u, u)$ ,  $(\frac{1}{2} + u, \frac{1}{2} - u, -u)$ ,  $(-u, \frac{1}{2} + u, \frac{1}{2} - u)$  und  $(\frac{1}{2} - u, -u, \frac{1}{2} + u)$ . Die Strukturparameter wurden an Einkristallen mit Röntgendiffraktometrie ( $u(\text{Fe}) = 0,137$ ,  $u(\text{Si}) = 0,842$ , Gitterkonstante  $a = 4,489 \text{ \AA}$  [144, 145]) und Neutronenbeugung ( $u(\text{Fe}) = 0,1358$ ,  $u(\text{Si}) = 0,844$ ,  $a = 4,517 \text{ \AA}$  [50]) bestimmt.

In der B20-Struktur besitzt jedes Atom 7 nächste Nachbarn der anderen Sorte und 6 übernächste Nachbarn derselben Atomsorte. Die Fe-Atome sind an die umgeben-

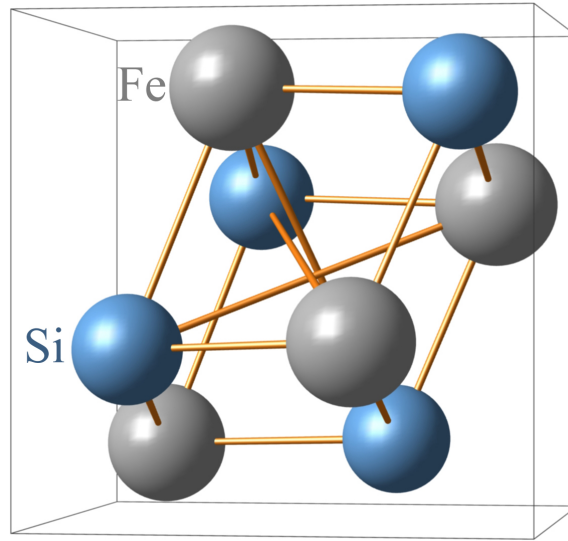


Abbildung 5.3.: B20 Struktur des FeSi.

den Si-Atome und die übernächsten Fe-Nachbarn gebunden. Für das Si existieren nur Bindungen zum benachbarten Fe [145].

### 5.2.2. Anzahl und Symmetrietyp der Gitterschwingungen

Wie in Abschnitt A.7 gezeigt, lassen sich mit Hilfe der Faktorgruppenanalyse die Anzahl sowie der Symmetrietyp von Gitterschwingungen berechnen. Dazu wurde hier ein Programm des *Bilbao Crystallographic Servers* verwendet [146]. Als Eingabedaten dienen dabei die Raumgruppe und die besetzten Wyckoff-Positionen. Im Fall des FeSi handelt es sich um die Raumgruppe  $P2_13$ .

Die  $4a$ -Wyckoff-Positionen sind jeweils mit Fe und Si besetzt. Damit ergibt sich für die Phononen im  $\Gamma$ -Punkt der Brillouin-Zone:

$$\begin{aligned}\Gamma_{Raman} &= 2A + 2E + 5T \\ \Gamma_{Infrarot} &= 5T\end{aligned}\tag{5.1}$$

Die akustischen Phononen sind im Zentrum der Brillouin-Zone reine Translationen und transformieren so wie die Infrarot-aktiven Phononen (vgl. Anhang A).

Die akustischen Phononen sind aus 5.1 bereits abgezogen und es bleiben nur die optischen Phononen<sup>1</sup>, welche nach ihrer Raman- bzw. Infrarotaktivität aufgeschlüsselt

<sup>1</sup>T-Moden sind dreifach entartet und in der Nomenklatur von Anhang A F-Moden. Es ist üblich, bei Experimenten die Bezeichnung T und in der Theorie F zu verwenden.

sind. Für die Punktgruppe T lauten die Raman-Tensoren [10, 146]:

$$\begin{aligned}
 A_{1g}(x^2 + y^2, z^2) &\rightarrow \begin{bmatrix} a & 0 & 0 \\ 0 & a & 0 \\ 0 & 0 & a \end{bmatrix} \\
 E(2z^2 - x^2 - y^2, x^2 - y^2) &\rightarrow \begin{bmatrix} b + c\sqrt{3} & 0 & 0 \\ 0 & b - c\sqrt{3} & 0 \\ 0 & 0 & -2b \end{bmatrix}, \\
 &\begin{bmatrix} c - b\sqrt{3} & 0 & 0 \\ 0 & c + b\sqrt{3} & 0 \\ 0 & 0 & -2c \end{bmatrix} \\
 T(x, y, z), (xy, xz, yz)(J_x, J_y, J_z) &\rightarrow \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & d \\ 0 & d & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 0 & 0 & d \\ 0 & 0 & 0 \\ d & 0 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 0 & d & 0 \\ d & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}
 \end{aligned} \tag{5.2}$$

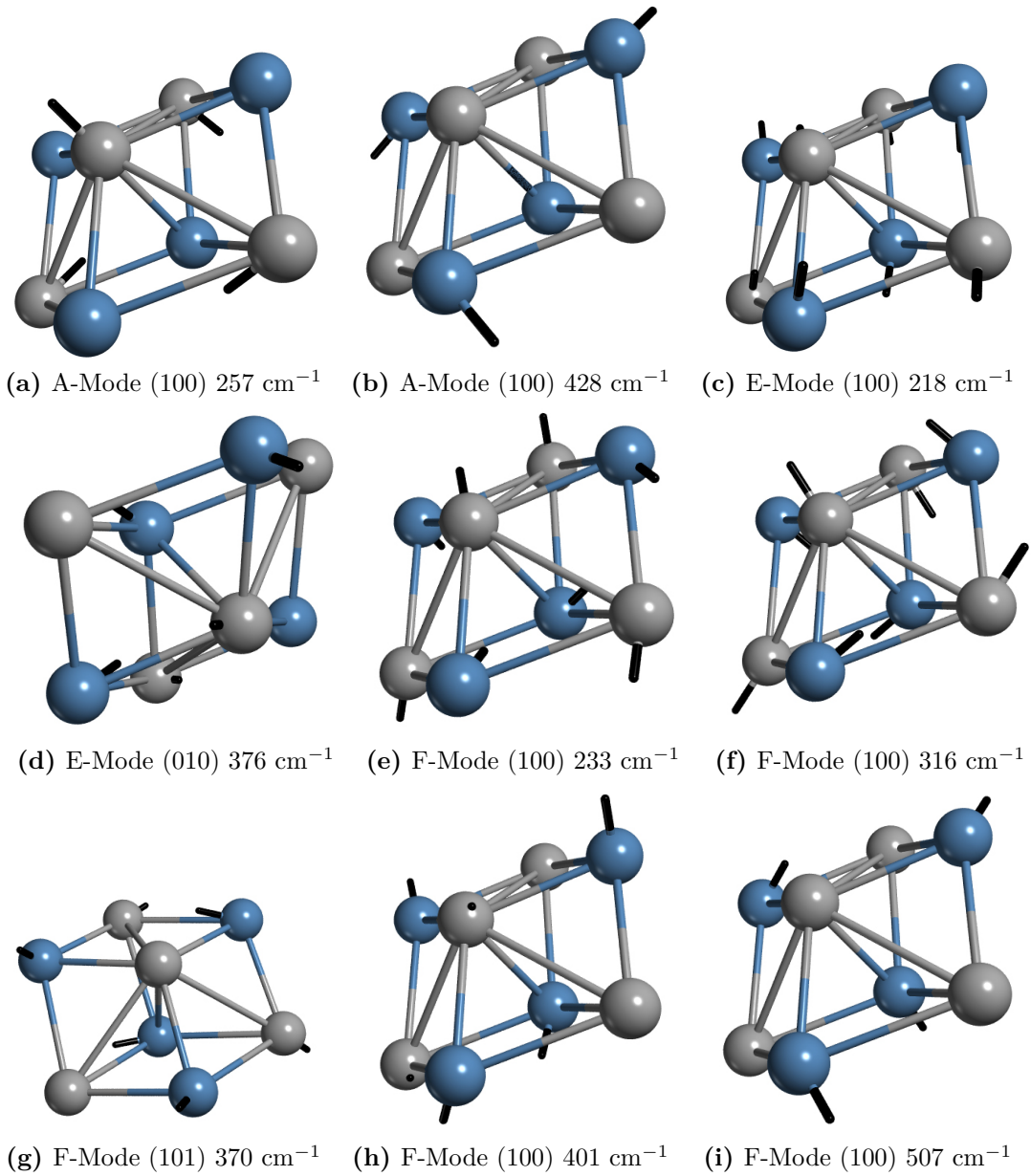
Für die A-, E- und T-Moden sind die Eigenvektoren in Abb. 5.4 dargestellt. Zu den jeweiligen Moden sind auch die mit einer DFT-Theorie von Dr. Doll berechneten Frequenzen angegeben [147]. Die Schwingungen im FeSi sind zum Großteil gemischte Schwingungen der Fe- und Si-Atome. Nur die A-Mode bei  $428 \text{ cm}^{-1}$  (Abb. 5.4b) und die T-Mode bei  $507 \text{ cm}^{-1}$  (Abb. 5.4i) sind reine Si-Schwingungen.

### 5.3. Polarisationsabhängige Raman-Messungen an FeSi

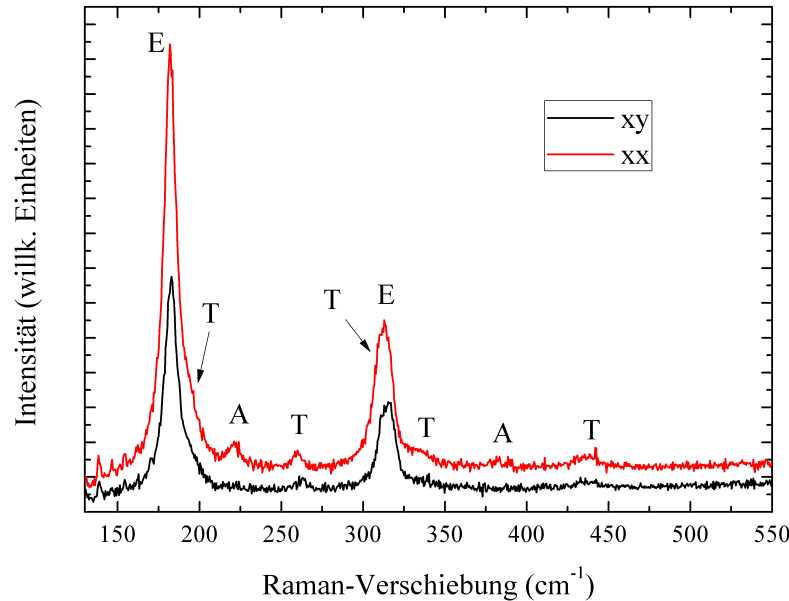
Für polarisationsabhängige Raman-Messungen wurden die FeSi-Einkristalle in ca. 4 mm dicke Scheiben zersägt und anschließend poliert. Kurz vor der Messung wurden die Kristalle angeätzt. Die Ergebnisse dieser Messungen sind in Abb. 5.5 dargestellt.

Die Integrationszeit betrug 600 s und der Laser hatte eine Leistung von 1,3 mW. Die Messungen wurden dabei in paralleler und senkrechter Konfiguration von Polarisator und Analysator durchgeführt. In Porto-Notation bedeutet dies  $z(xx)\bar{z}$  und  $z(xy)\bar{z}$ . Da hier immer nur in Rückstreuung gemessen wird, kann man das zu  $xx$  und  $xy$  vereinfachen.

Es sind alle 9 Raman-aktiven Phononen in den Spektren zu erkennen. Wie es durch die Raman-Tensoren zu erwarten ist, sind die Phononen mit A-Symmetrie bei senkrechter Konfiguration nicht zu beobachten. Die Zuweisung der E- und T-Moden erfolgt über die Winkelabhängigkeit der Schwingungen [6].



**Abbildung 5.4.:** Auslenkungsvektoren der verschiedenen Schwingungsmoden in FeSi. In grau bzw. blau sind Eisen bzw. Silizium dargestellt. In schwarz sind die Auslenkungsvektoren der jeweiligen Schwingungen gezeigt. Die Orientierung der Struktur wurde so gewählt, dass die Schwingungen am deutlichsten zu erkennen sind. Zu allen Schwingungsmoden ist die berechnete Phononenenergie angegeben [147].



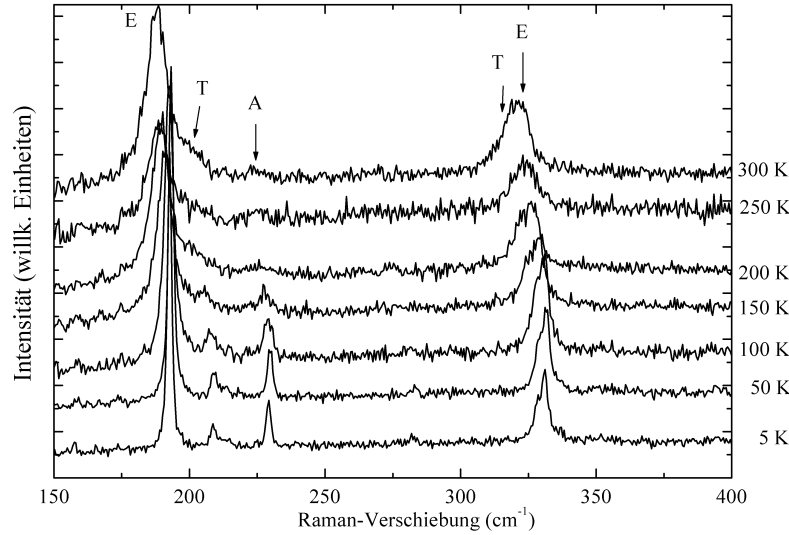
**Abbildung 5.5.:** Raman-Messungen an FeSi in xx- und xy-Konfiguration [6]. Alle 9 Raman-aktiven Moden werden beobachtet.

## 5.4. Temperaturabhängige Raman-Messungen an FeSi

Als Nächstes werden die temperaturabhängigen Raman-Messungen an FeSi-Einkristallen gezeigt. Die Proben wurden wie für die polarisationsabhängigen Messungen vorbereitet. Nach dem Ätzen wurde der Einkristall in den Kryostaten eingebaut. Der Probenraum im Kryostaten wurde danach abgepumpt. Während des Abkühlens wurde ab ca. 150 K etwas Helium als Kontaktgas eingelassen.

Abb. 5.6 zeigt die Raman-Spektren von FeSi bei Temperaturen von 300 K bis 5 K. Bei den Messungen betrug die Laserleistung 1,3 mW. Es wurde 600 s lang integriert und ein Objektiv mit 50-facher Vergrößerung verwendet. Bei den Messungen im Kryostaten sind nur noch die stärkeren Linien zu beobachten. Beim Abkühlen werden die Phononen härter und die Linienbreiten von allen Phononen werden kleiner.

Die Veränderung der Linienbreite wurde mit Hilfe von Substitution des Fe mit Co und anderer Temperatureffekte im Rahmen von Elektron-Phonon-Kopplung interpretiert [6]. Bei hohen Temperaturen sind die Elektronen thermisch angeregt. Wegen der kleinen Bandlücke von FeSi ist die Zahl der ins Leitungsband angeregten Ladungsträger sehr hoch. Diese Ladungsträger ermöglichen neue Zerfallskanäle von Phononen und erhöhen damit die Linienbreite bei hohen Temperaturen. Dieser Effekt wird dadurch verstärkt, dass sich das chemische Potential bei der Betrachtung von niedrigen zu hohen Temperaturen von der Mitte der Bandlücke hin zu der oberen Kante des Valenzbandes verschiebt.



**Abbildung 5.6.:** Raman-Spektren von FeSi bei Temperaturen von 300 K bis 5 K.

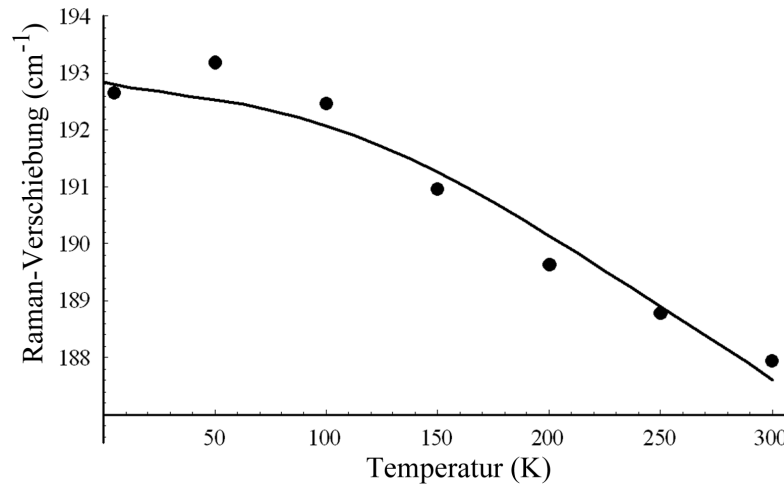
Die Elektron-Phonon-Kopplung kann bei der E-Mode bei  $180\text{ cm}^{-1}$ , aufgrund des guten Raman-Signals, sehr gut beobachtet werden [6]. Die Temperaturabhängigkeit der Raman-Verschiebung dieser Mode ist in Abb. 5.7 dargestellt. Die Punkte wurden aus den Messungen, die in Abb. 5.6 gezeigt sind, ermittelt. Die durchgezogene Linie entspricht einem Fit. Das Modell für diese Anpassung beinhaltet dabei den Zerfall von Phononen in akustische Phononen, wie auch Beiträge anderer optischer Phononen mit  $q \neq 0$ . Die Temperaturabhängigkeit der Raman-Verschiebung  $\omega_i$  der i-ten Mode lässt sich dann wie folgt beschreiben [3, 148]:

$$\begin{aligned} \omega_i = \omega_0 + \omega_0 \left[ \exp(-3\gamma_i + \int_{T_0}^T \alpha(T') dT') - 1 \right] \\ + A_{1i} \left( 1 + \frac{2}{e^{x_j} - 1} \right) + \text{Terme höherer Ordnung} \end{aligned} \quad (5.3)$$

$\gamma_i$  ist der Grüneisen-Parameter der i-ten Mode ( $\gamma_i = \partial \ln \omega_i / \partial \ln V$ ) und  $\alpha(T')$  die thermische Ausdehnung.  $A_{1i}$  ist der kubische Beitrag der anharmonischen Konstante der Mode i mit  $x_j = \frac{\hbar \omega_0}{kT}$ .

Die Daten der thermischen Ausdehnung stammen aus [149]. Damit ergibt sich aus dem Fit der Daten in Abb. 5.7 für den Grüneisen-Parameter ein Wert von 2,52 und für die anharmonische Konstante  $A_{1i} = -1.9 \cdot 10^{-24}$ . Eine Beachtung von Termen höherer Ordnung führt zu keiner Verbesserung der Anpassung, d. h. 4-Phononen-Prozesse sind von keiner Bedeutung. Obwohl  $A_{1i}$  so einen geringen Wert hat, kann der anharmonische Beitrag nicht vernachlässigt werden, da sonst eine Anpassung nicht mehr möglich ist.

Der Wert des Grüneisen-Parameters ist in Übereinstimmung mit publizierten Werten aus Neutronenstreuexperimenten, die Werte von  $\gamma' = 2,6$  bzw.  $\gamma' = 2,33$



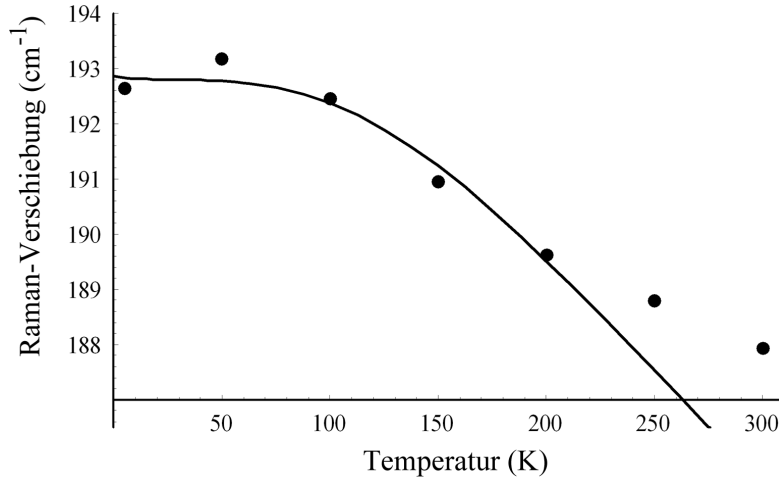
**Abbildung 5.7.:** Temperaturabhängigkeit der Raman-Verschiebung von der E-Mode in FeSi. Die durchgezogene Linie ist ein Fit nach Gleichung 5.3 mit einem Grüneisen-Parameter von  $\gamma = 2,52$ .

[150] ermitteln. Es ergeben sich dort zwei Werte, da der Grüneisen-Parameter als Fit-Parameter für die thermische Ausdehnung der Einheitszelle ermittelt wird. Im ersten Fall wird eine Reihenentwicklung bis zur ersten Ordnung durchgeführt, und der letztere Wert ergibt sich, wenn die Reihenentwicklung auch Terme zweiter Ordnung beinhaltet. In beiden Fällen wird angenommen, dass der Grüneisen-Parameter temperaturunabhängig ist. In Gleichung 5.3 ist ebenfalls ein temperaturunabhängiger Grüneisen-Parameter angenommen und daher ist diese Übereinstimmung gut.

In [150] wurde auch ein temperaturabhängiger Grüneisen-Parameter bestimmt, da die Annahme eines konstanten Grüneisen-Parameters nicht ausreichend scheint. Bei Temperaturen unter 50 K steigt der Grüneisen-Parameter von FeSi auf einen Wert von  $\gamma = 3,75$  und bei Raumtemperatur ist der Wert ca. 2,1. Dies lässt sich mit dem Modell zur Beschreibung der Temperaturabhängigkeit der Raman-Verschiebung nicht überprüfen, da dieses nicht passend erweitert werden kann. Jedoch zeigt sich, dass im Allgemeinen der Grüneisen-Parameter ebenfalls eine Druckabhängigkeit aufweist [151]. Eine Druckabhängigkeit des Grüneisen-Parameters in FeSi wird in Abschnitt 5.5.1 (S. 62) diskutiert.

Zur Herleitung von Gleichung 5.3 wurden Näherungen gemacht, die dazu führen, dass diese Gleichung nur für Halbleiter gültig ist. Bei Raumtemperatur ist die Bandlücke von FeSi jedoch durch thermisch angeregte Elektronen und die Verschiebung des Fermi-Niveaus [6] geschlossen und FeSi verhält sich metallisch. Wie in Abb. 5.7 zu sehen ist, führt das Schließen der Bandlücke zu einer Anomalie in der Temperaturabhängigkeit der Phononenfrequenz. Diese Anomalie wurde für FeSi auch in Experimenten mit inelastischer Neutronenstreuung gefunden [152]. Dort wurde gezeigt, dass in Materialien mit scharfen Strukturen in der elektronischen Zustandsdichte





**Abbildung 5.8.:** Fit der Temperaturabhängigkeit der Raman-Verschiebung der E-Mode in FeSi für den halbleitenden Bereich. Es ergibt sich ein Grüneisen-Parameter  $\gamma = 5,1$ .

die Elektron-Phonon-Kopplung zu einer Anomalie in der Temperaturabhängigkeit der Phononenfrequenz führt. Außerdem ergibt ein Vergleich von Experiment und Theorie, dass die Renormalisierung der Bandstruktur durch thermische Unordnung, und nicht die thermische Anregungen der Elektronen über die Bandlücke, für das Verhalten der Phononen von entscheidender Bedeutung sind.

Aufgrund dieser Anomalie und dem beschränkten Gültigkeitsbereichs der Theorie (Gleichung 5.3) wurde der Fit in Abb. 5.7 auf den halbleitenden Bereich bis 150 K beschränkt. Dies ist in Abb. 5.8 dargestellt.

Für diesen Temperaturbereich ergibt sich ein Grüneisen-Parameter von  $\gamma = 5,1$ . Wenn die anharmonischen Terme neben der thermischen Ausdehnung für die tiefen Temperaturen mit einbezogen werden, so führt dies zu keiner Verbesserung des Fits und sie müssen daher nicht weiter beachtet werden. Es zeigt sich derselbe Trend wie in den Neutronenexperimenten, d. h. der Wert des Grüneisen-Parameters wird für tiefe Temperaturen größer. Abweichungen zu den Daten aus der Neutronenstreuung ( $\gamma_{th} = 3,8$  [150],  $\gamma_{th}^i > 4$  für die i-te Mode bei  $T < 300$  K [152]) sind in der Annahme eines konstanten Grüneisen-Parameters [3, 151], dem Fehler in der Bestimmung der thermischen Ausdehnung [149] und den Näherungen in [150] begründet.

Das Ergebnis von  $\gamma = 2,52$  bzw.  $\gamma = 5,1$  ist deutlich verschieden zu den Grüneisen-Parametern die in Schwere-Fermionen bzw. Kondo-Systemen gefunden werden. Für diese Systeme sind Werte größer als 50 zu erwarten. So hat  $\text{CeCu}_6$  einen Grüneisen-Parameter von  $\gamma = 57$  ( $T \rightarrow 0 : \gamma > 100$ ),  $\text{CeRu}_2\text{Si}_2$   $\gamma = 160$  ( $\gamma = 190$  in [153]) und für  $\text{UPt}_3$  ist  $\gamma = 71$  [154]. Dieser große Unterschied spricht dagegen, dass FeSi zu der Gruppe der Kondo-Systeme zählt.

Grüneisen-Parameter im Bereich von 2 bis 10 werden in nahezu ferromagnetischen Stoffen gefunden. So hat z. B. Palladium einen Grüneisen-Parameter von  $\gamma = 2,5$  und für  $\text{Ni}_{0,414}\text{Pt}_{0,586}$  ergibt sich  $\gamma = 7,0$  [155]. Das Ergebnis des Grüneisen-Parameters aus der Temperaturabhängigkeit der Raman-Verschiebung von FeSi entspricht den Erwartungen, dass FeSi als nahezu ferromagnetische Verbindung gesehen werden sollte [21].

## 5.5. Druckabhängige Raman-Messungen an FeSi

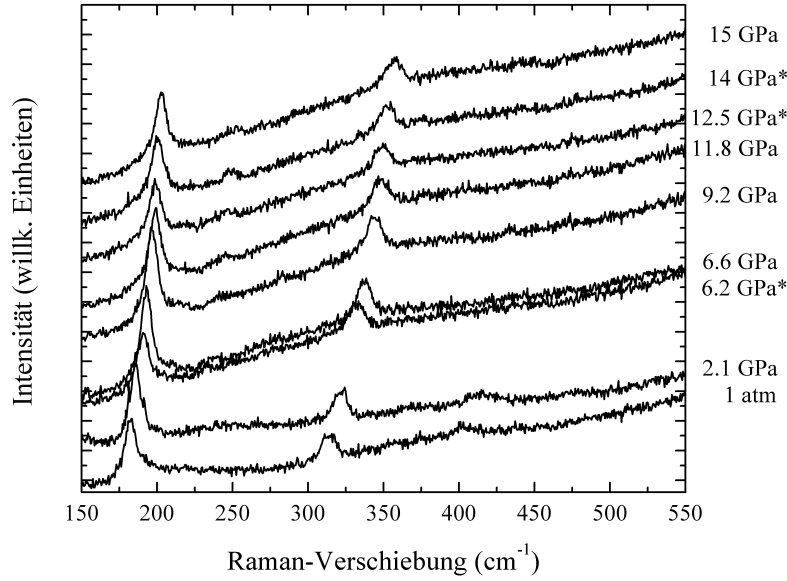
Bei temperaturabhängigen Experimenten überlagern sich immer zwei Effekte. Das ist zum einen die Änderung in der Besetzung der elektronischen Zustände, die sich durch die Temperaturabhängigkeit der Fermi-Verteilung ergibt. Dieser Effekt ist normalerweise nicht sehr groß. Da FeSi eine kleine Bandlücke besitzt und eine Elektron-Phonon-Kopplung vorliegt [6], ist dieser Effekt jedoch nicht zu vernachlässigen. Zum anderen folgt die Besetzung der Schwingungsniveaus der Bose-Einstein-Verteilung und ist damit auch temperaturabhängig [2]. Zu den temperaturabhängigen Besetzungen von elektronischen und Schwingungszuständen ändert sich außerdem die Gitterkonstante, da sich bei einer Temperaturänderung aufgrund des anharmonischen Potentials der mittlere Abstand der Atome im Festkörper ändert. Übt man Druck auf einen Festkörper aus, so verringert zunächst nur der Abstand der Atome im Festkörper. Bei druckabhängigen Messungen wird dabei die Besetzung der elektronischen und der Schwingungszustände nicht primär geändert<sup>2</sup>. Durch den geringeren Abstand werden die Elektronenwolken jedoch verzerrt und die Rückstellkräfte der Schwingungen ändern sich. Dies führt zu einer Frequenzverschiebung der Phononen, in welcher sich wiederum die Anharmonizität des Potentials widerspiegelt.

Der entscheidende Parameter in beiden Fällen ist die Phononenzustandsdichte. Die Änderung der Temperatur bestimmt deren Besetzung und der Druck die Form. Dies alles gilt allerdings nur, solange der Energieeintrag durch den Druck nicht zu hoch ist und z. B. strukturelle Übergänge vermieden werden.

### 5.5.1. Der Grüneisen-Parameter in FeSi

Abb. 5.9 zeigt die Raman-Messungen an FeSi bei Drücken von bis zu 15 GPa. Die Messungen wurden mit dem 20 $\times$ -Objektiv durchgeführt und die Laserleistung betrug 13,8 mW. Es wurde 720 s lang integriert und die Messungen wurden zweifach durchgeführt. So konnten Fehlauflösungen auf dem CCD-Chip korrigiert werden. Da der gespannte Diamant der Druckzelle Licht depolarisiert, wurden alle druckabhängigen Messungen nur unpolarisiert durchgeführt ( $z(uu)\bar{z}$ ).

<sup>2</sup>Bei hohen Drücken treten durchaus Phasenübergänge bzw. Änderungen der elektronischen Struktur auf. Diese beruhen aber auf den Wechselwirkungen der Teilchen und nicht auf der Besetzungswahrscheinlichkeit von Zuständen, die durch die Temperatur vorgegeben ist.



**Abbildung 5.9.:** Raman-Spektren von FeSi bei Drücken von bis zu 15 GPa. Die Messungen mit sinkendem Druck sind mit Sternchen gekennzeichnet.

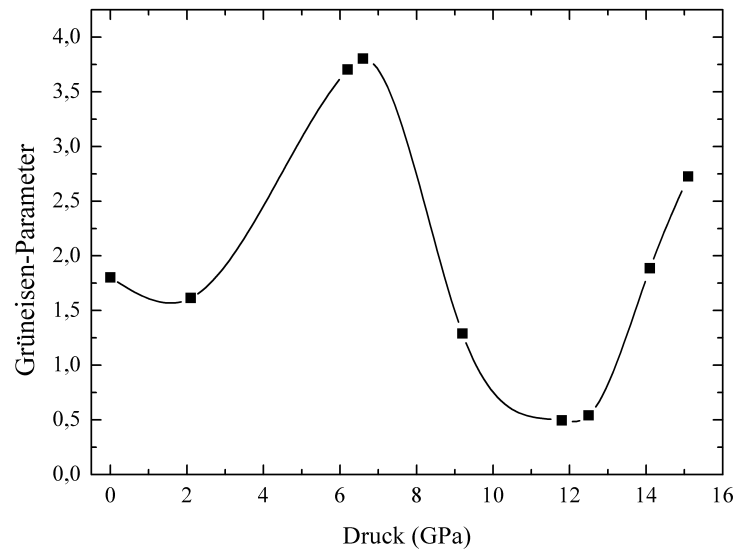
In der Diamantstempeldruckzelle sind 4 der 9 Raman-aktiven Phononen zu erkennen. Dabei handelt es sich um die E-Moden bei  $180\text{ cm}^{-1}$  und  $316\text{ cm}^{-1}$  und die T-Moden bei  $190\text{ cm}^{-1}$  und  $312\text{ cm}^{-1}$ .

Wie bei den Messungen außerhalb der Druckzelle, ist die E-Mode bei  $180\text{ cm}^{-1}$  am deutlichsten zu erkennen. Da bei dieser Mode die deutliche Elektron-Phonon-Kopplung beobachtet werden konnte [6], wurde für diese Mode der Grüneisen-Parameter bestimmt.

Der Grüneisen-Parameter ergibt sich als

$$\gamma_i = -\frac{\partial \ln \omega_i}{\partial \ln V} = \frac{B_0}{\omega_{0i}} \frac{d\omega_i}{dP} \quad (5.4)$$

$V$  ist das Volumen,  $P$  der Druck,  $\omega_i$  die Frequenz der Schwingung und  $B_0$  der Kompressionsmodul. Für den Kompressionsmodul wurde der Literaturwert von  $B_0 = 209\text{ GPa}$  [156] verwendet. Der Kompressionsmodul ist jedoch nicht eindeutig bestimmt und in der Literatur finden sich auch niedrigere Werte dafür, z. B.  $160\text{ GPa}$  in [157]. Daher ist der hier bestimmte Grüneisen-Parameter als obere Abschätzung zu betrachten. Dies wird dadurch eingeschränkt, dass der Kompressionsmodul druckabhängig ist. Es ist davon auszugehen, dass die Werte des Modul für steigenden Druck ebenfalls größer werden ( $dB/dP = 3,5$  [156]). Diese Änderung wurde hier jedoch in Abb. 5.10 und der nachfolgenden Diskussion nicht berücksichtigt, da die genaue Abhängigkeit des Kompressionsmodul über den hier untersuchten Druckbereich unbekannt ist. In Ultraschall-Experimenten an CoSi, MnSi und



**Abbildung 5.10.:** Druckabhängigkeit des Grüneisen-Parameters in FeSi.

FeSi wurde gezeigt, dass die Temperaturabhängigkeit der elastischen Konstanten dieser Mono-Silizide nicht trivial ist und die elektronischen sowie magnetischen Phasenübergänge in der Temperaturabhängigkeit des Schermodul sichtbar sind [158]. Daher ist für FeSi von einer komplexen Druckabhängigkeit auszugehen.

Bei einem Druck von 1 atm hat der Grüneisen-Parameter einen Wert 1,8, welches in Übereinstimmung mit dem Wert aus Neutronenstreuexperimenten bei Raumtemperatur ist [150]. Bis zu einem Druck von 5 GPa nimmt der Grüneisen-Parameter zu. Der Verlauf und der maximale Wert von 3,75 sind wiederum in Übereinstimmung zu [150]. Bei Beachtung der Steigerung des Kompressionsmodul ergibt sich bei 5 GPa ein Wert von  $\gamma = 4,0$ .

Der Grüneisen-Parameter ist u.a. ein Maß für die Bindungsstärke und elektronische Korrelationen im Kristall [2, 155]. Steigender Druck bzw. sinkende Temperaturen sind äquivalent, da beide im Wesentlichen eine Volumenänderung der Einheitszelle bedeuten, wenn es keine große Änderung in der Besetzung von elektronischen bzw. Schwingungszuständen gibt. Bei beiden Fällen steigt im FeSi der Grüneisen-Parameter an, d. h. die Bindungsstärke nimmt zu. Da sich bei sinkender Temperatur die Bandlücke vergrößert [6, 31], ist der Grüneisen-Parameter somit ein Indiz für die Bandlücke in FeSi. Dies kann über Raman-Untersuchungen beobachtet werden. Abb. 5.10 zeigt, dass der Grüneisen-Parameter ab einem Druck von 5 GPa kleiner wird.

In derselben Interpretation wie bis zu einem Druck von 5 GPa bedeutet dies, dass sich die Bandlücke verkleinert und die Korrelationen sich mit einem metallischerem Charakter von FeSi verringern. Dies stimmt mit Transportmessungen unter Druck

überein, bei denen beobachtet wird, dass die Bandlücke bis zu einem Druck von 5 GPa größer wird und sich oberhalb dieses Drucks wieder verringert [78, 79]. Ab einem Druck von ca. 13 GPa nimmt der Grüneisen-Parameter wieder zu. Dies deutet darauf hin, dass sich ab diesem Druck die Bandlücke wieder vergrößert.

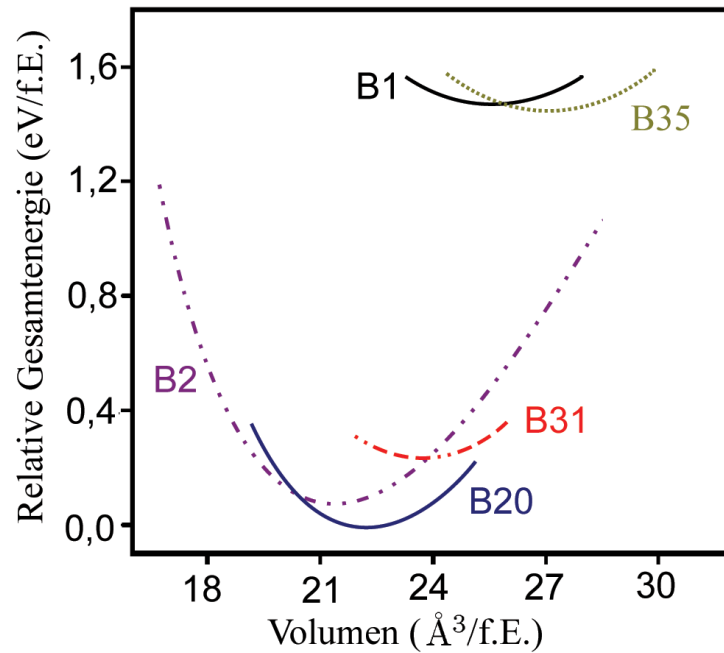
Bei einem klassischen Halbleiter erwartet man eine Bandverbreiterung, die durch die verkleinerten Atomabstände und die Abstoßungseffekte der Elektronen hervorgerufen wird. Aufgrund dieser Bandverbreiterung, sowohl vom Leitungs- wie vom Valenzband, verkleinert sich die Bandlücke bei steigendem Druck.

Bei einem Kondo-Isolator hängt das Verhalten der Bandlücke bei kleinerem Einheitszellenvolumen von der Art der Ladungsträger ab. In einem *mean-field*-Modell [83] wurde berechnet, dass in Kondo-Isolatoren, die durch das Verhalten von Elektronen bestimmt sind, z. B. Ce-Verbindungen [159], die Kondo-Wechselwirkung und damit die Bandlücke sich mit zunehmendem Druck vergrößert. Bei Kondo-Isolatoren, deren Verhalten durch Löcher bestimmt ist, wie z. B. SmB<sub>6</sub> [160, 161], verhält es sich umgekehrt: bei steigendem Druck verkleinert sich die Bandlücke.

Ein Vorzeichenwechsel im Verhalten der Bandlücke in Abhängigkeit vom Druck ( $dE_g/dP$ ) ist nicht mit einer Kondo-Wechselwirkung erklärbar, da dann die Ladungsträger das Vorzeichen wechseln müssten. In Hall-Messungen wird zwar ein Vorzeichenwechsel der Hall-Konstanten bei niedrigen Temperaturen gefunden, dies kann jedoch durch Hybridisierungseffekte erklärt werden [143]. Ein Wechsel der Ladungsträgerart bei hohem Druck scheint daher nicht sehr wahrscheinlich. Der geringe Wert des Grüneisen-Parameters für die Drücke bis 15 GPa stützt außerdem die Vermutung, dass es sich bei FeSi nicht um einen Kondo-Isolator handelt.

Ähnlich zu Si ließe sich so ein Verlauf der Bandlücke mit einem Hybridisierungsgap erklären. Dort wird die Bandlücke bei kleinerem Abstand zunächst kleiner, um über einen metallischen Zustand wieder zu einem Halbleiter zu werden [1].

Eine andere Möglichkeit um die Änderung des Vorzeichens von  $dE_g/dP$  zu erklären, besteht in der Annahme einer gemischten Valenz. Dieser Ansatz begründet sich in der typischen Valenz von Fe (2 und 3) und Si (4 und -4) sowie Rechnungen zu FeSi [68]. Neuere Rechnungen mit DMFT hatten als Ergebnis, dass es große und nahezu temperaturunabhängige Valenzfluktuationen gibt [162]. Diese Valenzfluktuationen finden auf sehr kurzen Zeitskalen statt, wobei die Fluktuationsraten des Spins und der Ladung zu unterscheiden sind. In den Rechnungen [162] und temperaturabhängigen Raman-Untersuchungen hat sich gezeigt, dass sich das chemische Potential mit der Temperatur, d. h. mit sich verändernden Gitterkonstanten, verschiebt [6]. Bei steigenden Temperaturen verschiebt sich das chemische Potential dabei in Richtung des Valenzbandes. Im Fall der Druckexperimente wird das chemische Potential aufgrund der sich verkleinernden Gitterkonstanten verschoben bzw. es werden bestimmte Valenzen bevorzugt (vgl. Abb. 2.3 S.12). Verschiebt sich das Potential in Richtung der Energie  $E_F^6$  ( $d^6$ ), so wird das System metallischer. Für den anderen Fall, d. h. einer Verschiebung in Richtung der Energie  $E_F^7$ , vergrößert sich die Bandlücke, da der Abstand von der oberen Kante des Valenzbandes bis zum



**Abbildung 5.11.:** Relative Gesamtenergie von FeSi für verschiedene Symmetrien nach [61].

chemischen Potential größer wird und nicht mehr so viele Elektronen thermisch ins Leitungsband angeregt werden können.

Der Wechsel des Vorzeichens von  $dE_g/dP$  in den Druckexperimenten legt nahe, dass es konkurrierende Effekte in FeSi gibt und diese auf ähnlichen Energieskalen stattfinden müssen. Dieser Eindruck wird durch Rechnungen in der Literatur bestätigt, in denen es Anzeichen für eine Konkurrenz von Kovalenz und wechselwirkungsbedingter Lokalisierung gibt [55].

### 5.5.2. Stabilität der B20-Struktur

Im Rahmen von *first-principles*-DFT-Rechnungen wurde die Gesamtenergie für verschiedene mögliche Symmetrien für FeSi bestimmt [61]. Dies ist in Abb. 5.11 dargestellt. Die B20-Struktur ist nach den Rechnungen am stabilsten. Dies deckt sich mit Ergebnissen aus Experimenten. Die Energiedifferenzen zur CsCl-(B1) und zur MnP-Struktur (B31) sind jedoch mit 0,1 eV und 0,3 eV sehr klein und ein druckinduzierter Phasenübergang in diese Strukturen ist damit nicht unwahrscheinlich. Die verschiedenen Gleichgewichtsvolumina der Strukturen lassen sich mit der Koordination der Fe und Si-Atome erklären. In der B2-Struktur ist die Koordinationszahl mit 8 am höchsten und daher auch das Volumen am kleinsten. Die B31-Struktur wird stabiler als die B20-Struktur, wenn sich die Anzahl der 3d-Valenzelektronen erhöht, wie z. B. in NiSi [145].

In der B20-Struktur sind Fe und Si 7-fach koordiniert. Das Bravais-Gitter ist zwar noch kubisch, die Punktsymmetrie jedoch tetragonal. Die B20-Struktur ergibt sich als Deformation der B1-Struktur entlang der [111]-Richtung. Die Deformationsenergie ist mit 1,4 eV so groß, dass eine stabile Hochtemperaturphase in der B1-Struktur sehr unwahrscheinlich ist. Ebenso ist die B35-Struktur nicht zu erwarten, da auch dort die Deformationsenergie größer als 1 eV ist [61].

FeSi ist in der B20-Struktur ein Halbleiter und für die B1- und B2-Struktur ein Halbmetall mit einem Pseudo-Gap [62]. Betrachtet man die einzelnen Beiträge zur Gesamtenergie, zum einen den Elektron-Ion- bzw. Elektron-Elektron-Wechselwirkungsanteil und zum anderen die Ion-Ion-Wechselwirkung, so stellt man fest, dass das Minimum der Gesamtenergie für die B20-Struktur besonders von der Ion-Ion-Wechselwirkung bestimmt wird [62].

In der B2-Struktur sind die Ion-Ion-Anteile ungefähr gleich groß und der elektronische Anteil liefert bei der B20-Struktur eine geringere Energie als bei der B2-Struktur. Die chemische Bindung sorgt also für eine Stabilisierung der B20-Struktur gegenüber der B2-Struktur.

Im Experiment wird die B2-Struktur mit Hilfe von verspannten epitaktischen Schichten realisiert [163–165]. Wie in Abb. 5.11 zu sehen ist, ist das Gleichgewichtsvolumen für die B2-Struktur ein wenig kleiner als das Volumen der B20-Struktur. Wegen des kleinen Energieunterschiedes zwischen den beiden Strukturen ist ein Phasenübergang bei einem Druck von 15 GPa zu erwarten [61, 166]. Andere Rechnungen haben als Ergebnis, dass ein Übergang von der B20- in die B2-Struktur über die B1-Struktur erfolgen kann [62, 166].

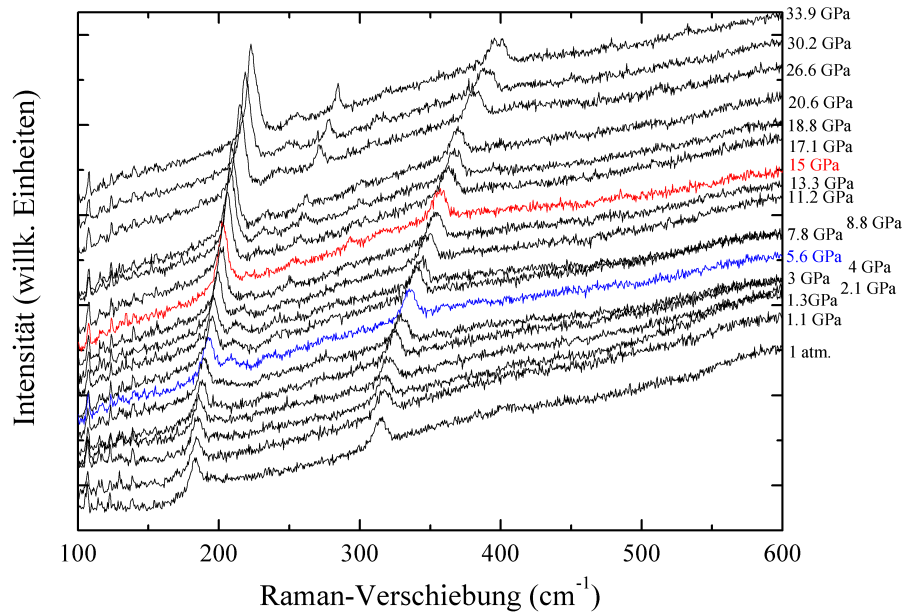
Die Faktorgruppenanalyse für die in Abb. 5.11 gezeigten Symmetrien ergibt, dass nur die B20-Struktur Raman-aktive Phononen besitzt<sup>3</sup> [146]. Bei einem strukturellen Phasenübergang sollte sich daher in jedem Fall im Raman-Spektrum eine deutliche Änderung ergeben, indem keine Raman-aktiven Phononen mehr zu beobachten sind.

### 5.5.3. Raman-Experimente an FeSi bei Drücken von bis zu 34 GPa

Die Raman-Messungen wurden wieder in der Diamantstempeldruckzelle durchgeführt. Daphne 7373 wurde als Druckmedium verwendet und zeigte bis zum Enddruck von 34 GPa keine Anzeichen für nicht-hydrostatischen Druck. Dies wurde anhand der Rubin R1- und R2-Linien überprüft. Es wurde ein Nd:YAG-Laser<sup>4</sup> mit einer Wellenlänge von  $\lambda = 532$  nm verwendet und die Laserleistung betrug 3,57 mW.

<sup>3</sup>Dabei wurden nur die hochsymmetrischen, d. h. niedrigen, Wyckoff-Positionen betrachtet, da höher-zählige Wyckoff-Positionen unwahrscheinlich sind.

<sup>4</sup>Yttrium Aluminium Granat



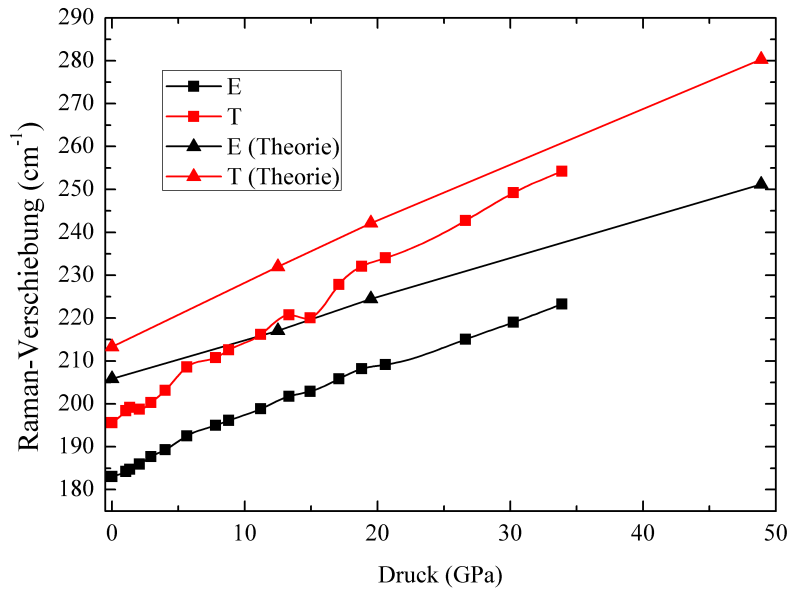
**Abbildung 5.12.:** Raman-Spektren von FeSi bis zu einem Druck von 34 GPa.

Es ist davon auszugehen, dass am Ort der Probe die Laserleistung noch geringer war, da dieser Wert zwischen Objektiv und der Druckzelle bestimmt wurde. Wie bei den Messungen bis 15 GPa wurde 720 s lang integriert und die Messungen wurden zweifach durchgeführt.

Die Abb. 5.12 zeigt die Raman-Spektren von FeSi bis zu einem Druck von 34 GPa. Es sind anfangs wiederum nur die beiden E- ( $180\text{ cm}^{-1}$ ,  $316\text{ cm}^{-1}$ ) und T-Moden ( $192\text{ cm}^{-1}$ ,  $312\text{ cm}^{-1}$ ) Phononen zu messen. Ab einem Druck von ca. 14 GPa erscheint bei  $250\text{ cm}^{-1}$  noch ein zusätzlicher Peak. Ein Vergleich mit Abb. 5.6 (S. 59) zeigt, dass es sich bei dieser Mode um die A-Mode handelt. Beide Moden zeigen dasselbe Verhalten in der Linienbreite und der Raman-Verschiebung, wenn das Volumen der Einheitszelle durch Druck bzw. Temperatur verringert wird. Beim Abkühlen vergrößert sich die Bandlücke in FeSi [6]. Da die A-Mode sich bei steigendem Druck ab 14 GPa ähnlich wie beim Abkühlen verhält, ist davon auszugehen, dass sich ab diesem Druck die Bandlücke in FeSi wieder vergrößert. Dies ist schon am Grüneisen-Parameter in Abb. 5.9 zu erkennen, der ab einem Druck von 13 GPa wieder ansteigt.

Ein Phasenübergang in eine der in [61] berechneten Symmetrien, wie z. B. B1 oder B2, kann ausgeschlossen werden. Auch wenn nicht alle Raman-aktiven Phononen der B20-Struktur beobachtet werden können, so zeigt Abb. 5.12 deutlich, dass keine Raman-Moden verschwinden. Alle anderen vorgeschlagenen Symmetrien besitzen keine Raman-aktiven Phononen auf hoch-symmetrischen Wyckoff-Positionen und sollten daher nicht messbar sein. Im Widerspruch zur Theorie [61, 166] ist somit





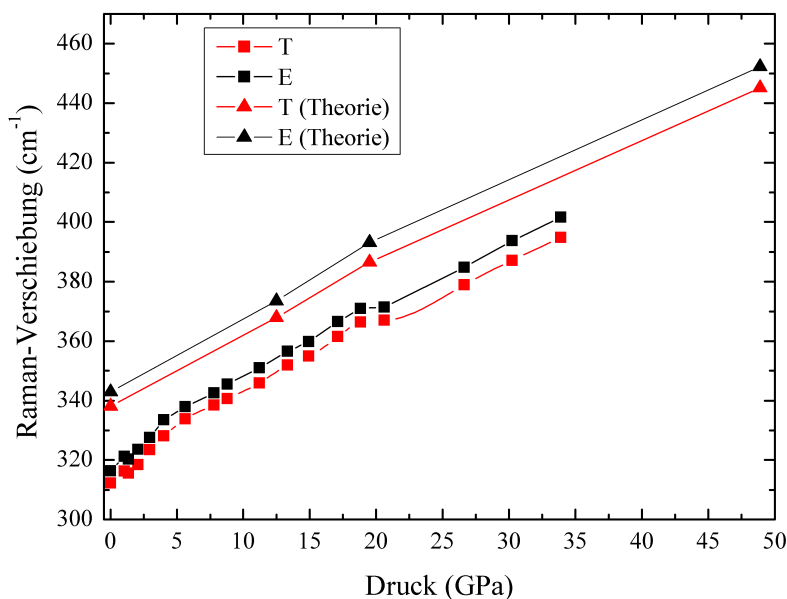
**Abbildung 5.13.:** Raman-Verschiebung der nieder-energetischen E-mode von FeSi bei Drücken von bis zu 34 GPa. Zum Vergleich die mit einer DFT-Methode berechneten Frequenzen [147].

die B20-Struktur bei Raumtemperatur bis zu einem Druck von 34 GPa die stabile Struktur für  $\epsilon$ -FeSi.

Abb. 5.13 zeigt die Raman-Verschiebung der nieder-energetischen E- und T-Moden in FeSi in Abhängigkeit vom Druck. Zum Vergleich ist die Raman-Verschiebung dargestellt, die sich aus DFT-Rechnungen für diese Moden ergibt [147]. Für die DFT-Rechnungen wurden Gitterkonstanten aus Röntgen-Experimenten bei Drücken bis 50 GPa verwendet [156]. Für diese Gitterkonstanten wurden die internen Koordinaten optimiert und damit die Raman-Frequenzen bestimmt.

Die Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment ist qualitativ gut. Abweichungen ergeben sich durch die Näherungen in der Dichte-Funktional-Theorie und der damit verbundenen zu starken Bindung im Festkörper. Dies äußert sich typischerweise in zu hohen Schwingungsfrequenzen in den Rechnungen im Vergleich zum Experiment. Die Schwankungen in der Bestimmung der Frequenz der T-Mode ergeben sich durch die geringe Intensität des Peaks (vgl. Abb. 5.12). Im Vergleich zu der E-Mode ist bei der T-Mode der Übergang bei 5 GPa und bei ca. 14 GPa jedoch deutlich besser in der Frequenzverschiebung der T-Mode zu erkennen.

Bei 20 GPa ergibt sich ein zusätzlicher Knick. Der Grund für diesen lässt sich jedoch nicht eindeutig bestimmen. Da alle Phononen bis zu einem Druck von 34 GPa beobachtet werden können, ist ein struktureller Phasenübergang als Grund für diesen Übergang jedoch auszuschließen. Wie schon bei niedrigeren Drücken von bis zu 15 GPa (vgl. Abb. 5.10), ist es sehr wahrscheinlich, dass auch der Knick bei 20 GPa



**Abbildung 5.14.:** Raman-Verschiebung der hoch-energetischen E- und T-Mode von FeSi bei Drücken von bis zu 34 GPa.

auf Änderungen in der elektronischen Struktur unter Druck zurückzuführen ist. Betrachtet man die  $RB_6$ -Verbindungen ( $R$ = Seltenerdmetall), so zeigt sich dort, dass sich die Valenz und das Verhältnis der verschiedenen Valenzen bei gemischt-valenten Systemen in der Gitterkonstanten und den Raman-Verschiebungen äußert [71]. Ähnlich zum Grüneisen-Parameter von FeSi (Abschnitt 5.5.1 S.62) lässt sich ein Sprung bzw. eine Anomalie in der Raman-Verschiebung somit als Effekt aufgrund der Valenzänderung deuten.

Die Raman-Verschiebung der hoch-energetischen E- und T-Mode ist in Abb. 5.14 dargestellt. Die Frequenzänderung unter Druck dieser Moden stimmt qualitativ gut mit den Ergebnissen der DFT-Rechnungen überein. In der Raman-Verschiebung dieser Moden zeigen sich ebenfalls Anomalien bei 5 GPa, 14 GPa und 20 GPa. Vergleicht man die nieder-energetischen und die hoch-energetischen Raman-Verschiebungen, so fällt auf, dass die hoch-energetischen Moden besser mit den Ergebnissen aus den DFT-Rechnungen übereinstimmen. Besonders die T-Mode um  $190\text{ cm}^{-1}$  wird mit steigendem Druck deutlich härter als es die Rechnungen vermuten lassen.

Es zeigen sich wieder Ähnlichkeiten zu der  $RB_6$ -Reihe. Bei diesen Verbindungen gibt es am Anfang und Ende der Reihe di- bzw. trivalente Verbindungen ( $\text{EuB}_6$  bzw.  $\text{YB}_6$ ) und die anderen Verbindungen der Reihe sind gemischt-valent. Die Änderung der Raman-Verschiebung ist dabei linear mit der Änderung der Gitterkonstanten. Eine Ausnahme bildet das  $\text{SmB}_6$ . Dort ist die  $T_{2g}$ -Mode mit  $750\text{ cm}^{-1}$  im Vergleich zu den Verschiebungen der benachbarten Verbindungen  $\text{NdB}_6$  und  $\text{CeB}_6$  zu hart,

die  $T_{1u}$ -Mode hingegen im Vergleich zu diesen zu weich [71]. Dies wird so gedeutet, dass die Phononen an die Valenzfluktuationen koppeln können, wenn die Frequenz der Phononen  $\omega$  kleiner als die Fluktuationsrate  $\Gamma$  ist ( $\hbar\omega \lesssim \Gamma$ ). Wenn dies erfüllt ist, kann die Valenzfluktuation den Auslenkungen der Gitteratome folgen und damit wird das Gitter *weich*. Dies äußert sich in einer Verschiebung der Phononenfrequenzen und in Anomalien der elastischen Konstanten. Ist die Frequenz der Phononen größer als die Fluktuationsrate ( $\hbar\omega \gg \Gamma$ ), so *sieht* das Phonon nur eine statische Mischung aus di- und trivalenten Ionen und die Frequenz der Phononen ändert sich nicht deutlich [167]. Aus dem Verhalten der Phononen in [70] wird dabei geschlossen, dass die Valenzfluktuationsrate in  $\text{SmB}_6$  zwischen  $\hbar\omega = \Gamma_c = 280$  K und 920 K liegen muss.

Während im Fall der  $\text{RB}_6$ -Reihe verschiedene Gitterkonstanten durch unterschiedliche Seltenerdmetalle realisiert wurden, geschah dies hier für FeSi über den Druck. Die DFT-Rechnungen für FeSi dienen zudem als Referenz für die Änderung der Phononenfrequenzen in Abhängigkeit von der Gitterkonstanten, wenn keine Kopplung der Phononen an Valenzfluktuationen besteht. Da man aus den Rechnungen eine gemittelte Dichte für den DFT-Grundzustand erhält, gelten die Ergebnisse für ein statisches Gemisch verschiedener Valenzen. Dynamisches Verhalten, wie z. B. Valenzfluktuationen, wird nicht berücksichtigt [147].

Somit geben Abweichungen von Experiment und Theorie Hinweise auf Valenzfluktuationen. Besonders die Unterschiede der nieder-energetischen bei gleichzeitiger Übereinstimmung der hoch-energetischen Moden deuten auf Valenzfluktuationen hin. Analog zu der  $\text{RB}_6$ -Reihe kann so die Valenzfluktuationsrate bestimmt werden.

Für den Fall des FeSi unter Druck lässt sich die T-Mode bei  $190\text{ cm}^{-1}$  wie die  $T_{2g}$ -Mode bei  $\text{SmB}_6$  deuten. Die E-Mode bei  $180\text{ cm}^{-1}$  wird ebenfalls härter als es die DFT-Rechnungen vermuten lassen, wenn auch nicht so ausgeprägt wie die T-Mode. Die Ladungs- bzw. Valenzfluktuationen müssen daher eine Rate unterhalb der Frequenz der E-Mode besitzen. Die Frequenz der E-Mode beträgt  $180\text{ cm}^{-1}$ , welches einer Rate von 250 K entspricht. Dies ist nur eine obere Abschätzung, da es unterhalb der E-Mode keine Raman-aktiven-Moden gibt, die weicher werden können (vgl. Faktorgruppenanalyse S. 55) und somit als untere Grenze in Betracht kommen. Es ist jedoch davon auszugehen, dass die Valenzfluktuationsrate nicht wesentlich geringer als 250 K ist, da der Einfluss auf die Phononen sonst kleiner wäre [71]. In der Theorie zur Beschreibung von FeSi im Bild der Spinfluktuationen ergibt sich die Aussage, dass in Seltenerdmetall-Verbindungen, die im Grundzustand ein Isolator sind, Valenzfluktuationen auftreten müssen und eine Beschreibung im Kondo-Gitter nicht möglich ist [68]. Die Ergebnisse aus den Raman-Messungen unterstützen dieses Bild. Die Valenzfluktuationen sind deutlich zu sehen und der Grüneisen-Parameter deutet zwar auf Korrelationen hin, diese sind aber deutlich schwächer, als sie für ein Kondo-System sein sollten.



## 6. Ergebnisse und Diskussion: SmFeAsO<sub>0,8</sub>F<sub>0,2</sub> und EuFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub>

### 6.1. SmFeAsO<sub>0,8</sub>F<sub>0,2</sub>

SmFeAsO<sub>1-x</sub>F<sub>x</sub> ist ein Vertreter der 1111-Familie und besitzt in der Gruppe der Eisen-basierten Supraleiter eine der höchsten Sprungtemperaturen (SmFeAsO<sub>0,9</sub>F<sub>0,1</sub>,  $T_c = 55$  K [5]). Durch dieses hohe  $T_c$  sind die relevanten Energieskalen des Supraleiters in experimentell gut erreichbaren Größenordnungen. Für ein  $T_c$  von 55 K ist z. B.  $k_B T_c = 4,7$  meV  $\approx 38$  cm<sup>-1</sup>.

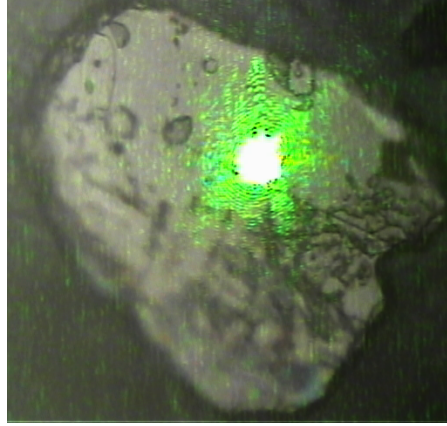
Viele Experimente wurden bisher, aus Mangel an Einkristallen, an polykristallinen Proben durchgeführt, bzw. in diesen Polykristallen wurden einzelne einkristalline Bereiche gesucht [168]. Dies und die Probenqualität sind eine mögliche Ursache für die Unterschiede in den Ergebnissen der Experimente.

Für diese Arbeit lagen SmFeAsO<sub>0,8</sub>F<sub>0,2</sub>-Einkristalle in der Größe von ca.  $150 \times 120 \times 20$   $\mu\text{m}^3$  vor (s. Abb. 6.1), welche freundlicherweise von Herrn Prof. Karpinski von der Eidgenössischen Technischen Hochschule Zürich bereitgestellt wurden. Die Einkristalle wurden mit einer Fluss-Methode hergestellt. Dabei diente NaCl/KCl als Flussmittel. Die Herstellung fand bei 1350–1450°C und einem Druck von 30 kbar statt [44]. Die Probengröße hat den Vorteil, dass der Laserfleck des Spektrometers (Durchmesser ca. 10  $\mu\text{m}$ ) deutlich kleiner als die Probe ist und somit keine Randeffekte gemessen werden.

### 6.2. Struktur und Faktorgruppenanalyse von SmFeAsO<sub>1-x</sub>F<sub>x</sub>

#### 6.2.1. Struktur der 1111-Familie

Die Eisenpniktide der 1111-Familie kristallisieren in der AsCuSiZr-Struktur (Nr. 129,  $Z = 2$ ). Dabei handelt es sich um eine tetragonale Struktur, die im Fall von SmFeAsO aus FeAs-Lagen besteht, welche durch SmO-Lagen getrennt sind (s. Abb. 6.2). Aufgrund der tetragonalen Schichtstruktur ist davon auszugehen, dass die kurze Abmessung der hier untersuchten Proben der c-Achse entspricht und die ab-Ebene innerhalb der Ebene mit den großen Abmessungen liegt, d. h. in Abb. 6.1 blickt man entlang der c-Achse auf die ab-Ebene.



**Abbildung 6.1.:** Bild des  $\text{SmFeAsO}_{0,8}\text{F}_{0,2}$ -Einkristalls, welches durch das Mikroskop des Raman-Spektrometers aufgenommen wurde. Außerdem ist der Laserfleck zu sehen. Dieser besitzt eine Größe von ca.  $10\ \mu\text{m}$ .

Die Raumgruppe der  $\text{AsCuSiZr}$ -Struktur ist  $P4/nmm$ . Die Gitterkonstanten von  $\text{SmFeAsO}_{0,85}\text{F}_{0,15}$  betragen  $a = 0,3932\text{nm}$  und  $c = 0,8490\text{ nm}$  (XRD [43]).

### 6.2.2. Faktorgruppenanalyse zu $\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$

Um eine Faktorgruppenanalyse durchzuführen, benötigt man die Punktgruppe der Struktur und die Wyckoff-Positionen. Die Punktgruppe der Raumgruppe  $P4/nmm$  ist  $D_{4h}$  und die Besetzung der Wyckoff-Positionen ist in Tab. 6.1 dargestellt.

In der Tabelle sind ebenfalls alle Phononen-Moden am  $\Gamma$ -Punkt gezeigt. Nicht alle davon sind jedoch Raman-aktiv, sondern nur die  $A_{1g}$ ,  $B_{1g}$  und  $E_g$ -Moden. 3  $A_{1u}$  und 3  $E_u$ -Moden sind Infrarot-aktiv und die restlichen Moden sind akustische Moden:

$$\begin{aligned}\Gamma_{\text{Raman}} &= 2A_{1g} + 2B_{1g} + 4E_g \\ \Gamma_{\text{Infrarot}} &= 3A_{2u} + 3E_u \\ \Gamma_{\text{Akustisch}} &= A_{2u} + E_u\end{aligned}\tag{6.1}$$

Atom	Wyckoff-Position	$\Gamma$ -Punkt Phononen-Mode
Sm	2c	$A_{1g} + A_{2u} + E_g + E_u$
O/F	2a	$B_{1g} + A_{2u} + E_g + E_u$
Fe	2b	$B_{1g} + A_{2u} + E_g + E_u$
As	2c	$A_{1g} + A_{2u} + E_g + E_u$

**Tabelle 6.1.:** Besetzung der Wyckoff-Positionen in  $\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$  [168] und die dazugehörigen Phononen-Moden am  $\Gamma$ -Punkt

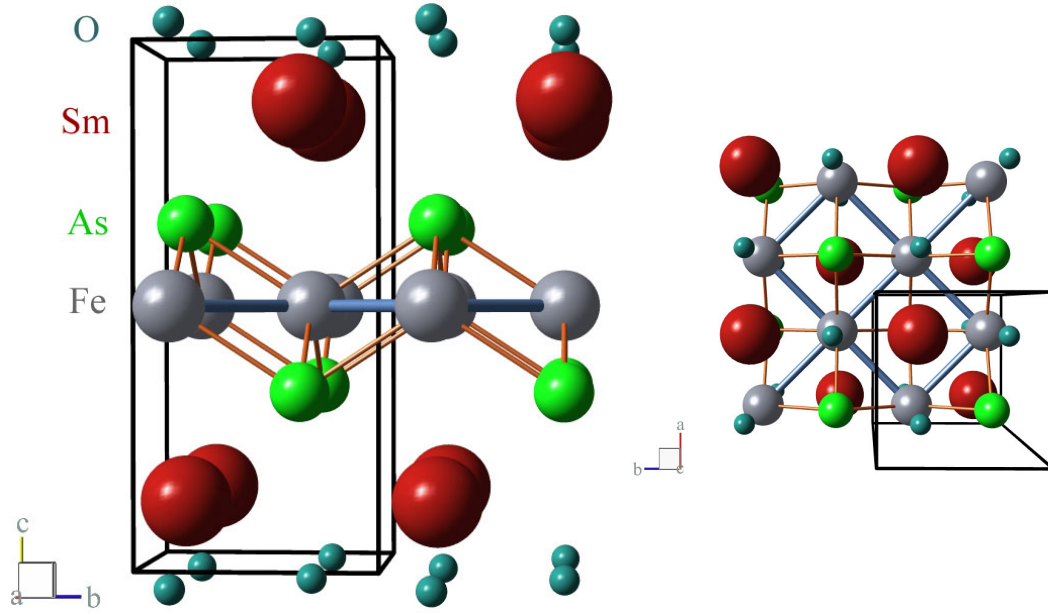


Abbildung 6.2.: Struktur von  $\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$  ( $P4/nmm$ ).

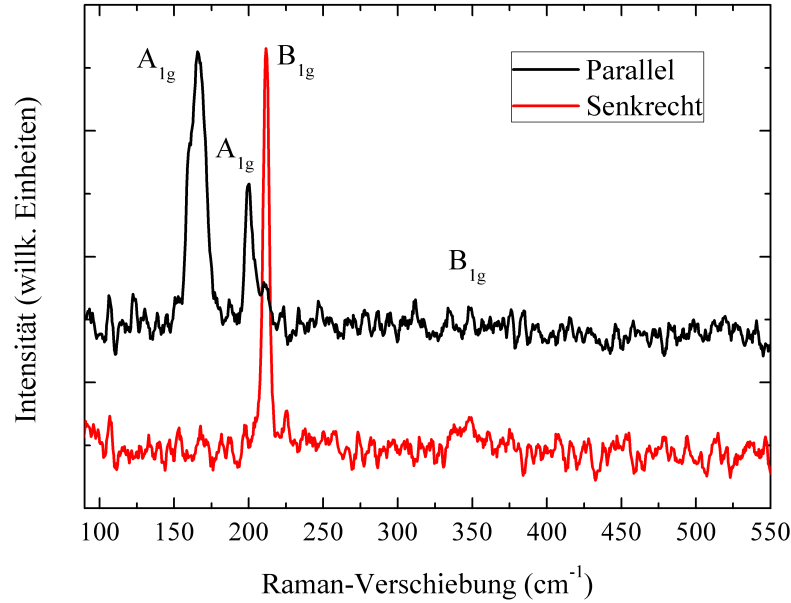
Für die Raman-Tensoren wird angenommen, dass die z und x-Richtung entlang der  $C_4$  und  $C'_2$ -Ache liegen.

$$\begin{aligned}
 A_{1g}(x^2 + y^2, z^2) &\rightarrow \begin{bmatrix} a & 0 & 0 \\ 0 & a & 0 \\ 0 & 0 & b \end{bmatrix} \\
 B_{1g}(x^2 - y^2) &\rightarrow \begin{bmatrix} c & 0 & 0 \\ 0 & -c & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \\
 E_{g1}(xz), E_{g2}(yz) &\rightarrow \begin{bmatrix} 0 & 0 & -e \\ 0 & 0 & 0 \\ -e & 0 & 0 \end{bmatrix}, \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & e \\ 0 & e & 0 \end{bmatrix}
 \end{aligned} \tag{6.2}$$

Die Auslenkungsvektoren der  $A_{1g}$  und  $B_{1g}$ -Moden liegen entlang der c-Achse und die der  $E_{1g}$ -Moden senkrecht dazu. Daher sind die  $E_{1g}$ -Moden nicht zu beobachten, wenn die Einfallsrichtung des Lichts entlang der c-Achse ist [168].

### 6.3. Polarisationsabhängige Raman-Messungen an $\text{SmFeAsO}_{0,8}\text{F}_{0,2}$

Es wurden polarisationsabhängige Raman-Messungen an  $\text{SmFeAsO}_{0,8}\text{F}_{0,2}$ -Einkristallen durchgeführt. Die Messungen wurden mit einem 50 $\times$ -Objektiv vorgenommen, die Integrationszeit betrug 720 s und die Messungen wurden wiederholt, um Fehler



**Abbildung 6.3.:** Polarisationsabhängige Raman-Messungen an  $\text{SmFeAsO}_{0,8}\text{F}_{0,2}$ -Einkristallen. Der Winkel in der ab-Ebene wurde so gewählt, dass aufgrund der Symmetrie die  $B_{1g}$ -Moden in paralleler Konfiguration von Polarisator und Analysator nicht zu beobachten sind, in senkrechter Konfiguration jedoch maximal sind. Die  $A_{1g}$ -Moden sind hingegen in paralleler Konfiguration immer beobachtbar, dafür verschwinden sie in senkrechter Konfiguration.

durch Fehlauslösungen der CCD zu korrigieren. Wird die Probe lokal durch den Laser zu stark aufgeheizt, so führt die thermische Ausdehnung zu einer Verschiebung der Phononenfrequenzen. Um dies zu vermeiden, wurde die Laserleistung mit einem Graufilter auf  $107 \mu\text{W}$  abgeschwächt. Die optische Dichte des Filters wurde so gewählt, dass die Intensität des Spektrums maximal war, ohne dass bei Raumtemperatur eine Verschiebung der Phononenfrequenzen zu beobachten war.

Abb. 6.3 zeigt die polarisationsabhängigen Raman-Messungen an  $\text{SmFeAsO}_{0,8}\text{F}_{0,2}$ . Es wurde in paralleler und senkrechter Konfiguration von Polarisator und Analysator gemessen. In Porto-Notation bedeutet dies  $z(xx)\bar{z}$ , bzw.  $xx$ , und  $z(xy)\bar{z}$ , bzw.  $xy$ . Die Probenorientierung wurde so gewählt, dass bei paralleler Konfiguration die  $B_{1g}$ -Moden minimal sind. Da in paralleler Konfiguration die  $A_{1g}$  Moden immer zu beobachten sind, lassen sich so beide Symmetrien unterscheiden. Die  $E_{1g}$ -Moden sind wie zu erwarten nicht messbar, da die Messungen parallel zur  $c$ -Achse des Kristalls durchgeführt wurden.

Wie in Tab. 6.1 aufgeführt, haben die Schwingungen von Fe und O eine  $B_{1g}$ -Symmetrie und die von Sm und As eine  $A_{1g}$ -Symmetrie. Aufgrund der Massen, und durch Vergleich mit der Literatur zu  $\text{SmFeAsO}$  [168], lassen sich die Schwingung-



Atom	Schwingung	Frequenz ( $\text{cm}^{-1}$ )	SmFeAsO [168]
Sm	$A_{1g}$	168	170
As	$A_{1g}$	200	201
Fe	$B_{1g}$	213	208
O	$B_{1g}$	345	345

**Tabelle 6.2.:** Zuordnung der Schwingungen aus Abb. 6.3 zu den Moden aus Tab. 6.1. Zum Vergleich sind die Frequenzen der Ausgangsverbindung Sm-FeAsO aus [168] aufgeführt.

en den einzelnen Atomen zuweisen. Die gemessene Energie der Sm- $A_{1g}$ -Mode ist  $168 \text{ cm}^{-1}$ , für die As- $A_{1g}$ -Mode beträgt sie  $200 \text{ cm}^{-1}$ , für die Fe- $B_{1g}$ -Mode  $213 \text{ cm}^{-1}$  und für die O- $B_{1g}$ -Mode  $345 \text{ cm}^{-1}$ . Dies ist in Tab. 6.2 zusammengefasst.

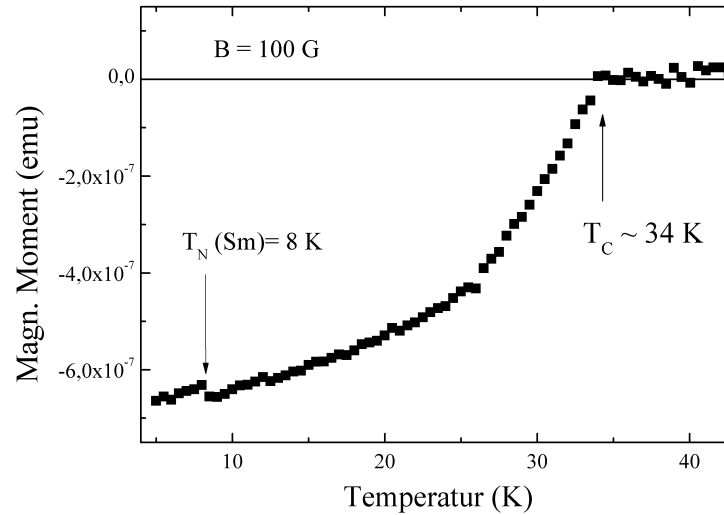
Während die Frequenzen der Schwingungen des Sm, As und O gut mit den Frequenzen in SmFeAsO [168] übereinstimmen, weicht die Frequenz der Fe-Schwingung mit  $5 \text{ cm}^{-1}$  deutlich ab. Es ist möglich, dass die Dotierung mit F die elektronische Struktur und elektronische Korrelationen in der FeAs-Lage so weit ändert, dass es zu Frequenzänderungen der Schwingungen kommt.

Thermische Effekte bieten eine andere Erklärungsmöglichkeit für diesen Unterschied. Bei der Wahl der Filter zum Abschwächen des Lasers zeigte sich, dass die Fe-Schwingung am empfindlichsten auf die lokale Aufheizung durch den Laser reagiert. Bei Wahl eines D0,3-Filters<sup>1</sup> beträgt die Frequenz der Fe-Schwingung  $209 \text{ cm}^{-1}$ , was wiederum gut mit dem ermittelten Wert der Fe-Schwingung in Sm-FeAsO übereinstimmt. Die Frequenz der Sm- und As-Schwingungen ändert sich dabei nur um  $1 \text{ cm}^{-1}$  auf 167 bzw.  $199 \text{ cm}^{-1}$ . Ob der Unterschied zu den Literaturwerten durch die Dotierung oder Aufheizung zustande kommt, lässt sich nicht eindeutig bestimmen. Wenn Raman-Messungen an anderen Stellen auf der Probe durchgeführt werden, so ändert sich nichts Wesentliches in den Spektren. Dies spricht für eine homogene Probenqualität.

## 6.4. Magnetische Eigenschaften und Bestimmung der Sprungtemperatur

Um die Sprungtemperatur von  $\text{SmFeAsO}_{0,8}\text{F}_{0,2}$  zu bestimmen, wurde die Temperaturabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität mit einem SQUID-Magnetometer (*Superconducting Quantum Interference Device*) in einem Magnetfeld von  $B = 100 \text{ G}$  gemessen. Die Messung wurden von Dr. Menzel durchgeführt und sind

<sup>1</sup>Dies entspricht einer Laserleistung von  $747 \mu\text{W}$ .



**Abbildung 6.4.:** Magnetisches Moment von  $\text{SmFeAsO}_{0,8}\text{F}_{0,2}$  in Abhängigkeit von der Temperatur.

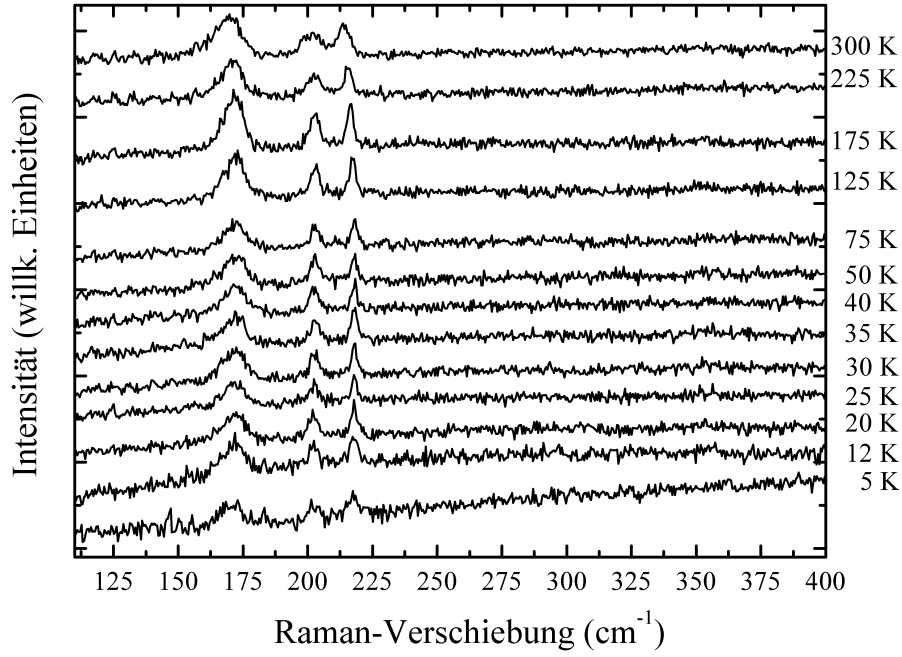
in Abb. 6.4 dargestellt. Bei Einsetzen der Supraleitung wird durch den Meissner-Ochsenfeld-Effekt das Magnetfeld aus dem supraleitenden Material heraus gedrängt und damit wird Diamagnetismus zu beobachten sein. Wie man in Abb. 6.4 sieht, setzt Diamagnetismus bei  $T = 34$  K ein. Dieses  $T_c$  ist niedriger als Phasendiagramme zu

$\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$  es für diesen F-Gehalt erwarten lassen [89]. Es ist daher davon auszugehen, dass nicht das gesamte F aus der Einwaage in die Einkristalle eingeht. Dies wurde schon bei  $\text{RFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$  ( $R = \text{La}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Ce}$ ) beobachtet, wobei besonders die Verbindung mit Sm ein F-Defizit aufweist [169]. Außerdem führen Rechnungen zufolge sowohl magnetische als auch unmagnetische Verunreinigungen zu einer Verringerung des  $T_c$  [101].

Bei  $T = 8$  K ist ein kleiner Anstieg des magnetischen Moments zu beobachten. Dieser Anstieg ist zu gering, um genauer untersucht zu werden, könnte jedoch der anti-ferromagnetischen Ordnung des Sm zugeschrieben werden. In der Literatur sind Untersuchungen zu finden, bei denen das  $T_N$  des Sm in Eisenpniktid-Verbindungen bei 6 K zusammen mit einer Anomalie in der spezifischen Wärme festgestellt wurde [170].

## 6.5. Temperaturabhängige Raman-Messungen an $\text{SmFeAsO}_{0,8}\text{F}_{0,2}$

Die Abbildung 6.5 zeigt die temperaturabhängigen Raman-Messungen an  $\text{SmFeAsO}_{0,8}\text{F}_{0,2}$ . Wie bei den polarisationsabhängigen Messungen wurden diese Messungen mit dem  $50\times$ -Objektiv des Mikro-Raman-Spektrometers durchgeführt.



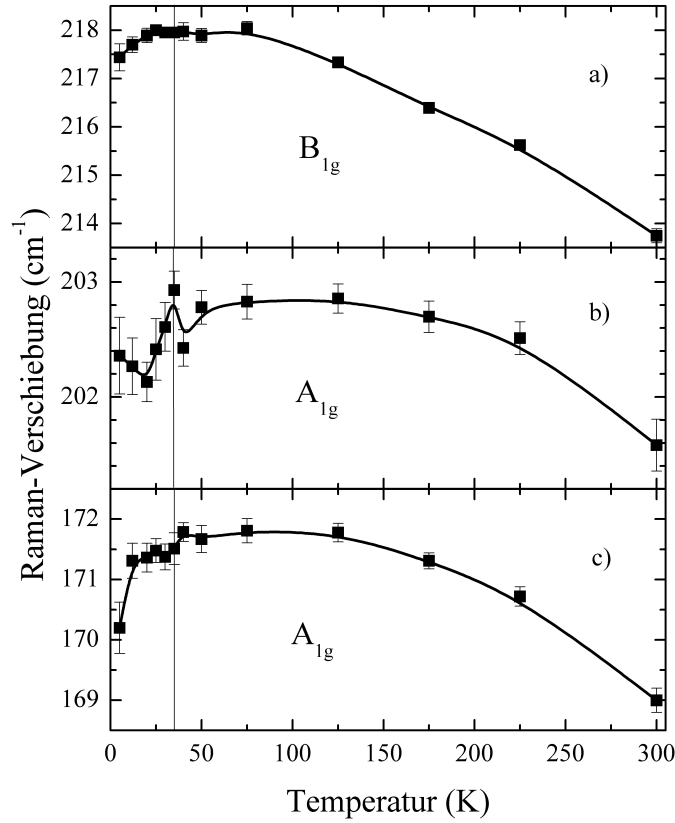
**Abbildung 6.5.:** Raman-Messungen an  $\text{SmFeAsO}_{0.8}\text{F}_{0.2}$  von Raumtemperatur bis 5 K.

Die Integrationszeit betrug wieder 720 s und es wurde zweifach gemessen. Die Laserleistung bei den Messungen betrug  $107 \mu\text{W}$ . Der  $\text{SmFeAsO}_{0.8}\text{F}_{0.2}$ -Einkristall wurde in den Kryostaten eingebaut und anschließend auf 5 K abgekühlt. Die Raman-Messungen wurden anschließend beim Aufwärmen bis 300 K durchgeführt, wobei bei jeder Temperatur gewartet wurde, bis sich das thermische Gleichgewicht eingestellt hat.

Die Messungen zeigen die gleichen drei Raman-aktiven Phononen, wie sie schon bei den polarisationsabhängigen Messungen außerhalb des Kryostaten zu beobachten waren (Abb. 6.3). Zunächst fallen die geringen Intensitäten der Signale auf. Bei Temperaturen oberhalb von  $T_c$  ist dies mit dem metallischen Charakter der Proben zu erklären. In diesem Zustand schirmen freie Elektronen die Phononen ab und das Messsignal bleibt, trotz der guten Kristallinität der Proben, gering. Ist die Temperatur unterhalb von  $T_c$ , sinkt die Intensität noch einmal. Dies ist darauf zurück zu führen, dass sich mit dem Öffnen des Gaps das spektrale Gewicht zu höheren Energien verschiebt.

Um die Phononen auszuwerten, wurden die Peaks mit einem Voigt-Profil gefittet.

$$I = I_0 + A \cdot \frac{2 \cdot \ln 2}{\pi^{3/2}} \cdot \frac{w_L}{w_G^2} \cdot \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\exp^{-t^2}}{\left(\sqrt{\ln 2} \cdot \frac{w_L}{w_G}\right)^2 + \left(\sqrt{4 \cdot \ln 2} \cdot \frac{\omega - \omega_c}{w_G} - t\right)^2} dt \quad (6.3)$$



**Abbildung 6.6.:** Raman-Verschiebung von  $\text{SmFeAsO}_{0,8}\text{F}_{0,2}$  in Abhängigkeit von der Temperatur. a) Fe-B<sub>1g</sub>-Mode b) As-A<sub>1g</sub>-Mode c) Sm-A<sub>1g</sub>-Mode

Das Voigt-Profil ergibt sich aus einer Faltung von einem Lorentz-Profil mit einem Gauß-Profil.  $I_0$  ist ein Term, der den Untergrund beschreibt und hier, für das Intervall um die Frequenz  $\omega_c$ , als konstant angenommen wurde.  $A$  steht für die Fläche unter der Kurve.  $w_L$  und  $w_G$  sind die vollen Halbwertsbreiten (FWHM) des Lorentz- bzw. Gauß-Profiles. Das Gauß-Profil beschreibt die Linienverbreiterung durch die experimentellen Apparatur und wurde als konstant angenommen. Der Wert für  $w_G$  wurde nach [6] auf  $w_G = 2,12\text{cm}^{-1}$  gesetzt.

Das Lorentz-Profil, welches im Voigt-Profil enthalten ist, beschreibt das Phonon. Aufgrund der geringen Intensität (Signal-zu-Rausch-Verhältnis  $\approx 2,5:1$ ) ist eine genaue Analyse der Linienform nicht möglich. Der Fit mit einem Lorentz-Profil für die Phononen ist jedoch so gut ( $\chi^2 < 1$ ), dass Aussagen über die Temperaturabhängigkeit der Phononen gemacht werden können.

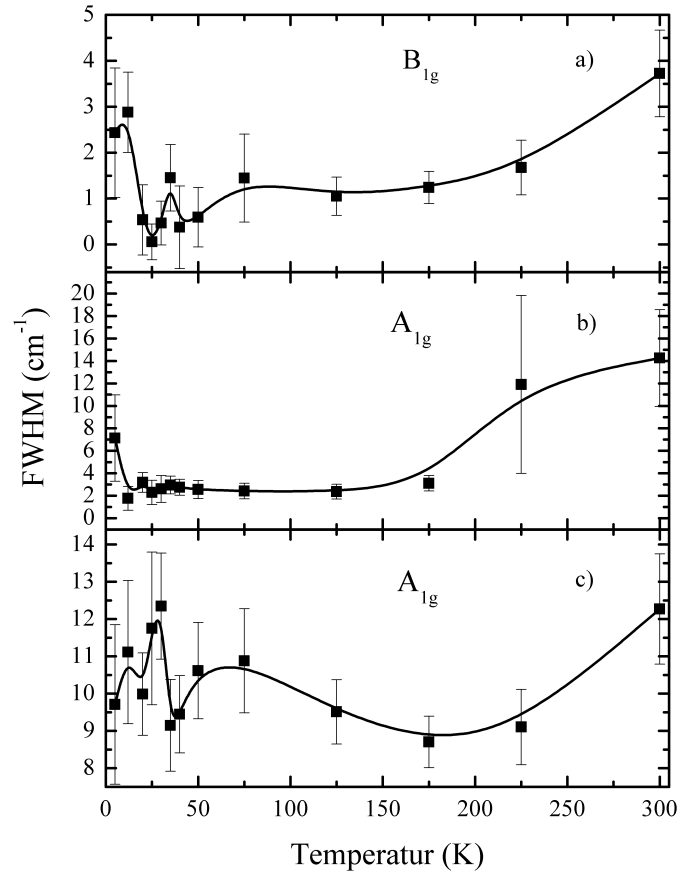
Die Ergebnisse für die Energie und die FWHM der einzelnen Phononen sind in Abb. 6.6 und Abb. 6.7 dargestellt. Die Fehlerbalken in den Diagrammen ergeben sich aus der Standardabweichung des Fits. Zunächst soll die Temperaturabhängigkeit der Phononenenergie betrachtet werden. Wenn von Raumtemperatur abgekühlt

wird, nimmt die Frequenz aller Phononen aufgrund des anharmonischen Kristallpotentials zu [3]. Unterhalb von der Sprungtemperatur  $T_c$  werden, aufgrund des Einsetzens der Supraleitung und des damit verbundenen Öffnens des supraleitenden Gaps, alle Phononen weicher. Dies ist ein eindeutiges Zeichen dafür, dass in  $\text{SmFeAsO}_{0,8}\text{F}_{0,2}$  die Elektron-Phonon-Kopplung größer ist, als es Rechnungen vermuten lassen [7].

Für  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  wurde im Rahmen der strong-coupling-Theorie gezeigt, dass unterhalb von  $T_c$  Phononen, deren Energie kleiner als das Gap  $\Delta$  ist, weicher werden. Phononen, deren Energie größer als das Gap ist, werden härter, wobei dieser Effekt durch Verunreinigungen verkleinert wird [171]. Prinzipiell gilt ähnliches auch im Rahmen der BCS-Theorie, also bei schwacher Kopplung, wobei es einen Unterschied für die Phononen gibt, deren Energie größer als das Gap ist. Somit erlaubt die Bestimmung der Frequenzverschiebung der Phononen bei Einsetzen der Supraleitung eine Unterscheidung zwischen starker und schwacher Kopplung.

Aus den in Abb. 6.6 dargestellten Messungen kann man daher schließen, dass für das Gap  $2\Delta > 218\text{cm}^{-1}$  gilt. Nimmt man die Energie von  $218\text{cm}^{-1}$  als untere Abschätzung für die Größe des Gaps, so hat  $2\Delta/k_B T_c$  bei  $T_c = 35\text{K}$  einen Wert von ca. 9. Dies ist eine sehr große Abweichung zu dem Wert 3,56, der aus der BCS-Theorie zu erwarten ist [172], liegt jedoch in der Nähe der Werte, die durch andere Methoden für Eisenpniktid-Supraleiter bestimmt wurden. Für  $\text{Ba}_{0,6}\text{K}_{0,4}\text{Fe}_2\text{As}_2$  wurde gezeigt, dass die Kopplungsstärke (also  $2\Delta/k_B T_c$ ) von dem Nesting-Vektor abhängt. Bei Streuung entlang des Vektors  $Q(\pi, 0)$  ergibt sich starke Kopplung, d. h.  $2\Delta/k_B T_c \approx 7,7$ , während sich bei den Fermi-Flächen, bei denen das Nesting nicht so ausgeprägt ist, ein Wert von 3,6 ergibt. Eine Unterscheidung, welche Fermi-Flächen gemessen werden, kann wegen der unpolarisierten Messung hier jedoch nicht gemacht werden. Es werden bei dieser Messung alle Beiträge erfasst und somit ist der hohe Wert der Kopplung zu erklären.

Die Frequenzänderung beim Einsetzen der Supraleitung kann mit  $2\Delta/w$  abgeschätzt werden [171]. Das  $w$  bezeichnet dabei die Breite des Valenz- und Leitungsbandes. Für  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  beträgt der Wert  $2\Delta/w = 0,01$  [171]. Im Fall des  $\text{SmFeAsO}_{0,8}\text{F}_{0,2}$  ergibt sich für alle drei Phononen ein Wert für  $2\Delta/w \approx 0,003$ . Dabei wurde die Frequenz bei  $T = T_c$  und  $T = 5\text{K}$  verwendet. Inwiefern der kleinere Wert allein mit der deutlich kleineren Größe des Gaps von  $\text{SmFeAsO}_{0,8}\text{F}_{0,2}$  im Vergleich zum  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  oder einer größeren Breite des Valenzbandes, welches durch Fe-d-Zustände gebildet wird [173], zu erklären ist, liegt außerhalb des Rahmens dieser Arbeit. Eine genaue quantitative Bestimmung des Wertes für  $2\Delta/w$  ist aufgrund des bereits geschilderten schlechten Signal-zu-Rausch-Verhältnisses nicht möglich. Hervorzuheben ist jedoch, dass der Wert von 0,003 für alle Phononen etwa gleich ist. Im Rahmen der strong-coupling-Theorie ist die Frequenzverschiebung knapp unterhalb des Gaps am größten und für alle Phononen mit deutlich niedrigerer Energie ungefähr konstant [171]. Daher kann davon ausgegangen werden, dass das supraleitende Gap in  $\text{SmFeAsO}_{0,8}\text{F}_{0,2}$  sogar noch größer als  $218\text{cm}^{-1}$  ist. Die



**Abbildung 6.7.:** Volle Halbwertsbreite der Phononen von  $\text{SmFeAsO}_{0.8}\text{F}_{0.2}$ , ermittelt aus 6.5. a)  $B_{1g}$ -Mode bei  $218 \text{ cm}^{-1}$  b)  $A_{1g}$ -Mode bei  $200 \text{ cm}^{-1}$  c)  $A_{1g}$ -Mode bei  $168 \text{ cm}^{-1}$

Abb. 6.7 zeigt die volle Halbwertsbreite (FWHM) der Raman-Peaks der Phononen aus Abb. 6.5, wie sie aus dem Fit mit dem Voigt-Profil als Breite des Lorentz-Profiles hervorgeht. Die Fehlerbalken entsprechen der Standardabweichung des Fits. Die Signale sind so schwach, dass für das  $A_{1g}$ -Phonon des Sm (6.7 c) keine genaue Aussage gemacht werden kann. Der Trend ist jedoch bei allen drei Phononen gleich. Kühlt man von Raumtemperatur ab, so nimmt die Linienbreite ab. Die Halbwertsbreite der Fe-Mode ist dabei am kleinsten und geht für  $T \rightarrow T_C$  gegen 0. Wie man es in der Abb. 6.5 erkennen kann, entspricht der Peak für diese Mode bei  $T_C$  daher einem Gauss-Profil.

Unterhalb von  $T_C$  kann man, in verschieden starker Ausprägung, eine Verbreiterung der Moden erkennen. Eine quantitative Analyse ist aufgrund der großen Fehlerbalken nicht möglich. Jedoch zeigt dieser Trend, dass sich unterhalb von  $T_C$  durch das Öffnen des Gaps das spektrale Gewicht in der Zustandsdichte zu höheren Energien verschiebt. Eine Verbreiterung lässt sich dann damit erklären, dass in der Halbwertsbreite die Phononenfrequenz enthalten ist (vgl. z. B. [171]). Ver-

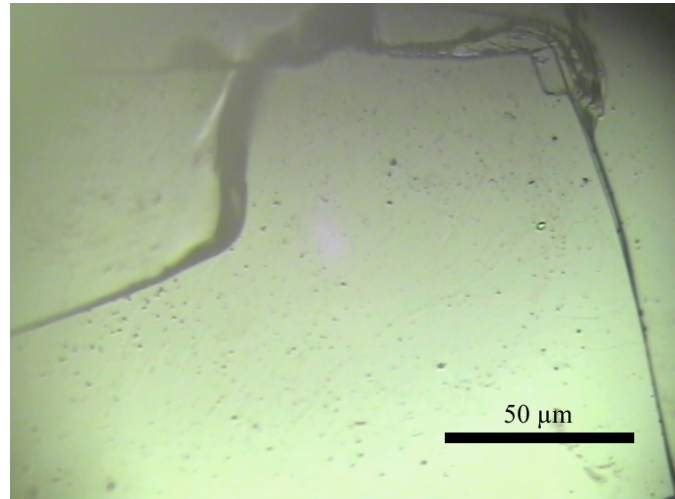
schiebt sich nun das spektrale Gewicht zu höheren Frequenzen, so nimmt auch die Halbwertsbreite zu.

## 6.6. $\text{EuFe}_2\text{As}_2$

Neben der 1111-Familie steht die sogenannte 122-Familie bei den Eisenpniktid-Supraleitern besonders im Fokus der Untersuchungen [9, 36, 42, 43, 174–176]. Die Summenformel der Mitglieder der 122-Familie ist  $\text{RFe}_2\text{As}_2$ . Dabei steht R in der Regel für ein Erd-Alkali-Metall und es gibt pro Elementarzelle zwei Schichten  $\text{FeAs}$ . Das hier untersuchte  $\text{EuFe}_2\text{As}_2$  ist somit eine Ausnahme in der 122-Familie, da es kein Erd-Alkali-Element besitzt, sondern ein Seltenerdmetall diese Rolle übernimmt. Besonderes Interesse erweckt dabei die Tatsache, dass in  $\text{EuFe}_2\text{As}_2$  nicht nur, wie bei den anderen Eisenpniktiden, eine Spin-Dichte-Welle des Eisens zu beobachten ist, sondern auch noch eine antiferromagnetische Ordnung des  $\text{Eu}^{2+}$  bei niedrigen Temperaturen [46].

Beide Familien dieser Eisenpniktide sind sich in vielen Belangen sehr ähnlich. Die Ausgangsverbindungen selbst sind nicht supraleitend und besitzen einen Spin-Dichte-Wellen-Übergang [48]. Supraleitung wird durch Dotierung mit Elektronen bzw. Löchern erzielt [177]. Dies wird dadurch erreicht, dass entweder das Erd-Alkali-Metall durch ein Alkali-Metall [41, 98] oder, im Falle des  $\text{EuFe}_2\text{As}_2$ , das Eu durch ein Alkali-Metall substituiert wird [178]. Supraleitung tritt ebenfalls auf, wenn chemischer Druck mittels Substituieren von Arsen durch Phosphor ausgeübt wird [49]. Wie bei der 1111-Familie geht mit der Dotierung ein Verschwinden des Spin-Dichtewellen-Gaps einher und daher vermutet man auch bei der 122-Familie magnetische Fluktuationen als Grundlage zur Bildung von Cooper-Paaren [179]. Besonders interessant ist diese Familie, da sich, im Gegensatz zur 1111-Familie, große Einkristalle herstellen lassen [84]. Die Kristalle können in der Größenordnung von Millimetern liegen [176].

Die hier untersuchten Einkristalle wurden freundlicherweise von Herrn Prof. Karpinski von der Eidgenössischen Technischen Hochschule Zürich bereitgestellt. Sie wurden mittels eines Zinn-Fluss-Verfahrens hergestellt [84, 180]. Zinn dient dabei als Lösungs- und Flussmittel, besonders für das Eisen. Ein Tiegel aus Aluminiumoxid, in dem sich Eu,  $\text{Fe}_2\text{As}$ , As und Sn befinden, wird in einem Quarzrohr mit einer Ar-Atmosphäre versiegelt. Dies wird dann auf  $850^\circ\text{C}$  geheizt, bis alle Komponenten aufgeschmolzen sind. Anschließend wird das Gemisch innerhalb von 50 Stunden auf  $500^\circ\text{C}$  abgekühlt und dann das Zinn entfernt. Es bleiben jedoch Zinnrückstände auf der Probe, und es sind weitere Reinigungsvorgänge notwendig. Bei Raumtemperatur wird daher mit Hilfe von Quecksilber das restliche Zinn von der Oberfläche der entstandenen Kristalle gelöst. Abschließend wird das Quecksilber im Vakuum auf  $190^\circ\text{C}$  erhitzt und somit entfernt.



**Abbildung 6.8.:** Mikroskopiebild von  $\text{EuFe}_2\text{As}_2$ .

Die so hergestellten Kristalle besitzen eine Größe von ca.  $(1-3) \times (1-2) \times (0,05-0,1) \text{ mm}^3$ . Abb. 6.8 zeigt die Oberfläche eines solchen Kristalls, aufgenommen mit dem Mikroskop des Spektrometers. Dabei wurde das  $50\times$  Objektiv verwendet.

## 6.7. Faktorgruppenanalyse von $\text{EuFe}_2\text{As}_2$

### 6.7.1. Die Kristallstruktur und Gitterschwingungen von $\text{EuFe}_2\text{As}_2$ bei Raumtemperatur

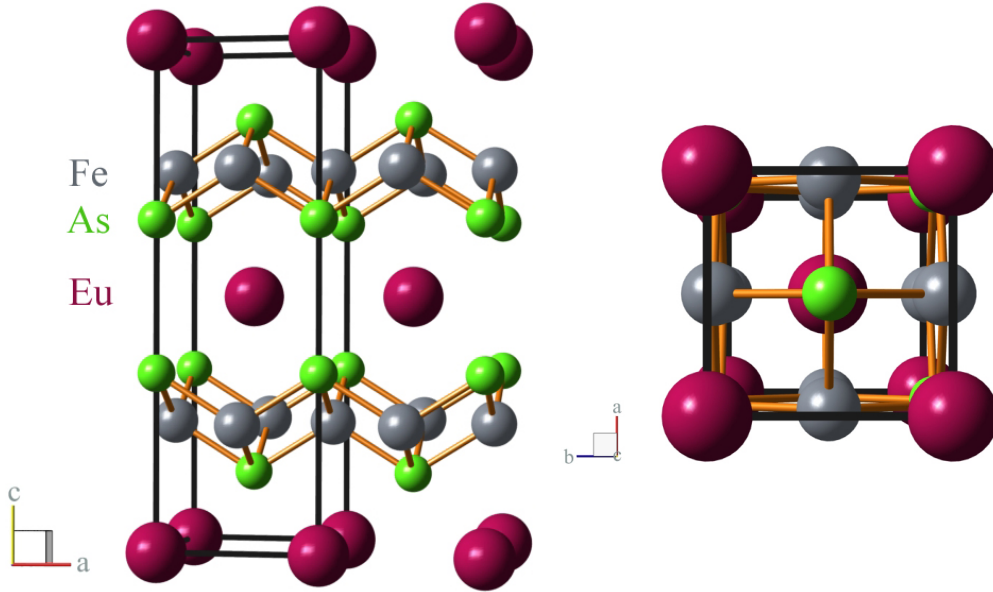
Die Verbindungen der 122-Familie besitzen bei Raumtemperatur die  $\text{ThCr}_2\text{Si}_2$ -Struktur. Diese ist in Abb. 6.9 für  $\text{EuFe}_2\text{As}_2$  dargestellt. Der Aufbau ist wie bei den Verbindungen aus der 1111-Familie schichtweise. Die Schichtung besteht aus  $\text{FeAs}$ -Lagen, welche durch Lagen von Europium getrennt sind. Die Elementarzelle enthält dabei zwei Formeleinheiten  $\text{EuFe}_2\text{As}_2$ .

Die Raumgruppe der  $\text{ThCr}_2\text{Si}_2$ -Struktur ist  $I4/\text{mmm}$  (Nummer 139). Die Punktgruppe dieser tetragonalen Struktur ist  $D_{4h}$ . In der Literatur finden sich für die

Atom	Wyckoff-Position	Koordinate	$\Gamma$ -Punkt-Phonon-Mode
Eu	2a	(0,0,0)	$A_{2u} + E_u$
Fe	4d	$(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{4})$	$A_{2u} + B_{1g} + E_g + E_u$
As	4e	(0,0,z)	$A_{1g} + A_{2u} + E_g + E_u$

**Tabelle 6.3.:** Wyckoff-Positionen der Atome in  $\text{EuFe}_2\text{As}_2$  für Raumtemperaturphase mit der Raumgruppe  $I4/\text{mmm}$ .





**Abbildung 6.9.:**  $\text{ThCr}_2\text{Si}_2$ -Struktur und Ansicht entlang der  $c$ -Achse, wie sie für  $\text{EuFe}_2\text{As}_2$  vorliegt. Die Elementarzelle ist durch die dunklen Linien hervorgehoben. Graue Kugeln repräsentieren Eisen, grüne Arsen und magentafarbene Kugeln entsprechen Europium-Atomen. Eisen ist vierfach koordiniert von Arsen und zwischen den  $\text{FeAs}$ -Lagen befindet sich eine Lage aus Europium. Bei Ansicht entlang der  $c$ -Achse ist die Verdrehung des Eisen-Untergitters um  $45^\circ$  gegenüber den  $a$ - und  $b$ -Achsen zu erkennen.

Gitterkonstanten die Werte  $a = 3.92 \text{ \AA}$  und  $c = 12.14 \text{ \AA}$ , welche mittels Röntgendiffraktion bestimmt wurden [48]. Die Wyckoff-Positionen der einzelnen Atome sowie die Zuweisung der Moden zu den Gitterschwingungen der einzelnen Atomsorten sind in Tabelle 6.3 dargestellt [41].

Die Faktorgruppenanalyse mittels der Software des *Bilbao Crystallographic Servers* [146] liefert für die Phononen-Moden im Zentrum der Brillouin-Zone folgendes Ergebnis:

$$\Gamma = A_{1g} + 3A_{2u} + B_{1g} + 2E_g + 3E_u \quad (6.4)$$

Nicht alle diese Phononen sind Raman-aktiv. Es sind nur die  $A_{1g}$ ,  $B_{1g}$  und  $E_g$  Phononen Raman-aktiv. Von den  $A_{2u}$  und  $E_u$  Phononen sind jeweils 2 Moden Infrarot-aktiv und die restlichen sind akkustische Moden:

$$\begin{aligned} \Gamma_{\text{Raman}} &= A_{1g} + B_{1g} + 2E_g \\ \Gamma_{\text{Infrarot}} &= 2A_{2u} + 2E_u \\ \Gamma_{\text{Akkustisch}} &= A_{2u} + E_u \end{aligned} \quad (6.5)$$

Mode	Atomare Auslenkung	Erlaubte Polarisation
$A_{1g}$	As(z)	XX, YY, ZZ
$B_{1g}$	Fe(z)	XX, YY, X'Y'
$E_g$	As(xy), Fe(xy)	XZ, YZ
$E_g$	Fe(xy), As(xy)	XZ, YZ

**Tabelle 6.4.:** Auslenkungen der Atome für die Phononen-Moden in  $\text{EuFe}_2\text{As}_2$  mit der Raumgruppe  $I4/\text{mmm}$ .

Die entsprechenden Raman-Tensoren haben folgende Form [10]:

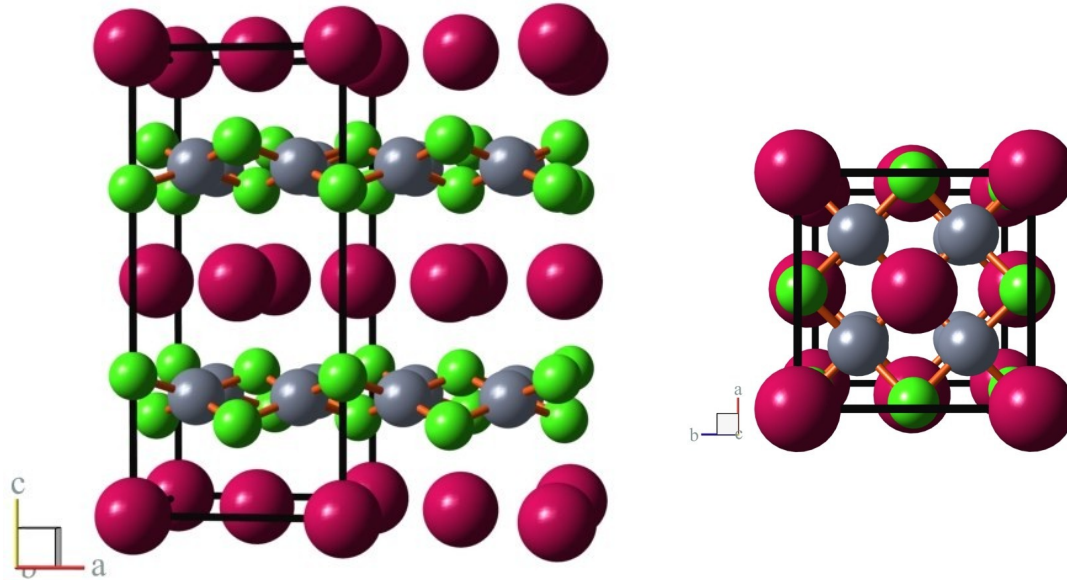
$$\begin{aligned}
 A_{1g}(x^2 + y^2, z^2) &\rightarrow \begin{bmatrix} a & 0 & 0 \\ 0 & a & 0 \\ 0 & 0 & b \end{bmatrix} \\
 B_{1g}(x^2 - y^2) &\rightarrow \begin{bmatrix} c & 0 & 0 \\ 0 & -c & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \\
 E_{g1}(xz), E_{g2}(yz) &\rightarrow \begin{bmatrix} 0 & 0 & -e \\ 0 & 0 & 0 \\ -e & 0 & 0 \end{bmatrix}, \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & e \\ 0 & e & 0 \end{bmatrix}
 \end{aligned} \tag{6.6}$$

Die Zuweisung der Moden zu der Hauptrichtung der Auslenkungen der Atome und die damit verbundene erlaubte Polarisation sind in Tabelle 6.4 dargestellt. Erlaubte Polarisationen sind solche, bei denen diese Mode noch zu beobachten ist. Diese ergeben sich aus den Raman-Tensoren der jeweiligen Mode. Die Auslenkungsvektoren der  $E_g$ -Schwingungen liegen in der ab-Ebene und somit sind diese Schwingungen nicht zu beobachten, wenn Messungen entlang der c-Achse durchgeführt werden. Die  $A_{1g}$ -Mode der As-Atome fällt bei Messungen entlang der c-Achse sehr schwach aus. Bei Messungen entlang der c-Achse sind somit nur die Schwingungen der Eisen-Atome ( $B_{1g}$ ) gut zu beobachten [41].

### 6.7.2. Kristallstruktur und Faktorgruppenanalyse von $\text{EuFe}_2\text{As}_2$ bei tiefen Temperaturen

Es ist bekannt, dass die 122-Verbindungen bei Temperaturen von 150-200 K einen Phasenübergang von der tetragonalen zu einer orthorhombischen Struktur durchführen [181]. Diese Struktur besitzt die Raumgruppe  $\text{Fmmm}$  (Nummer 69, Punktgruppe  $D_{2h}$ ).

Bei der orthorhombischen Struktur unterscheiden sich die Gitterkonstanten in a- und b-Richtung nur geringfügig voneinander und daher ist davon auszugehen, dass



**Abbildung 6.10.:** Orthorhombische Struktur (Fmmm) von  $\text{EuFe}_2\text{As}_2$  bei tiefen Temperaturen.

sich keine sehr großen Abweichungen der Koordinaten der Atome zwischen der orthorhombischen und der Raumtemperatur-Phase ergeben. So betragen in  $\text{SrFe}_2\text{As}_2$  in der orthorhombischen Phase die Gitterkonstanten  $a = 0,5530 \text{ nm}$ ,  $b = 0,5465 \text{ nm}$  und  $c = 1,2213 \text{ nm}$  [182]. Diese Struktur ist in Abb. 6.10 dargestellt. Dabei wurden die Wyckoff-Positionen der Atome aus Tab. 6.5 verwendet. Diese Wyckoff-Positionen ergeben sich unter der Annahme, dass die Atome ähnliche interne Koordinaten besitzen, wie es in der tetragonalen Struktur der Fall wäre.

Wie man durch einen Vergleich von Tabelle 6.5 mit Tab. 6.3 sieht, befinden sich Eu (0,0,0) und As (0,0,z) auf denselben Koordinaten und nur das Fe verändert sich. Dies lässt sich durch die Bildung des Spin-Dichte-Wellen-Gaps und die damit verbundene Ordnung der Fe-Spins deuten, welche dann zu einer strukturellen Verzerrung führt [183].

Atom	Wyckoff-Position	Koordinate	$\Gamma$ -Punkt Phonon Mode
Eu	4a	(0,0,0)	$B_{1u} + B_{2u} + B_{3u}$
Fe	8f	$(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$	$B_{1g} + B_{1u} + B_{2g} + B_{2u} + B_{3g} + B_{3u}$
As	8i	(0,0,z)	$A_{1g} + B_{1u} + B_{2g} + B_{2u} + B_{3g} + B_{3u}$

**Tabelle 6.5.:** Wyckoff-Positionen der Atome in  $\text{EuFe}_2\text{As}_2$  bei tiefen Temperaturen

Diese Zuweisung der Wyckoff-Positionen und die damit verbundene Faktorgruppenanalyse stimmen mit der Faktorgruppenanalyse zu  $\text{BaFe}_2\text{As}_2$  überein [181]. Die Faktorgruppenanalyse liefert folgende Phononen-Moden im Zentrum der Brillouin-Zone [146]:

$$\Gamma = A_{1g} + B_{1g} + 3B_{1u} + 2B_{2g} + 3B_{2u} + 2B_{3g} + 3B_{3u} \quad (6.7)$$

Damit ergibt sich folgende Zuweisung zu den Aktivitäten:

$$\begin{aligned} \Gamma_{\text{Raman}} &= A_{1g} + B_{1g} + 2B_{2g} \\ \Gamma_{\text{Infrarot}} &= 2B_{1u} + 2B_{2u} + 2B_{3u} \\ \Gamma_{\text{Akustisch}} &= B_{1u} + B_{2u} + B_{3u} \end{aligned} \quad (6.8)$$

Die entsprechenden Raman-Tensoren sind [10]:

$$\begin{aligned} A_{1g}(x^2, y^2, z^2) &\rightarrow \begin{bmatrix} a & 0 & 0 \\ 0 & b & 0 \\ 0 & 0 & c \end{bmatrix}; B_{1g}(xy) \rightarrow \begin{bmatrix} 0 & d & 0 \\ d & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \\ B_{2g}(xz) &\rightarrow \begin{bmatrix} 0 & 0 & e \\ 0 & 0 & 0 \\ e & 0 & 0 \end{bmatrix}; B_{3g}(yz) \rightarrow \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & f \\ 0 & f & 0 \end{bmatrix} \end{aligned} \quad (6.9)$$

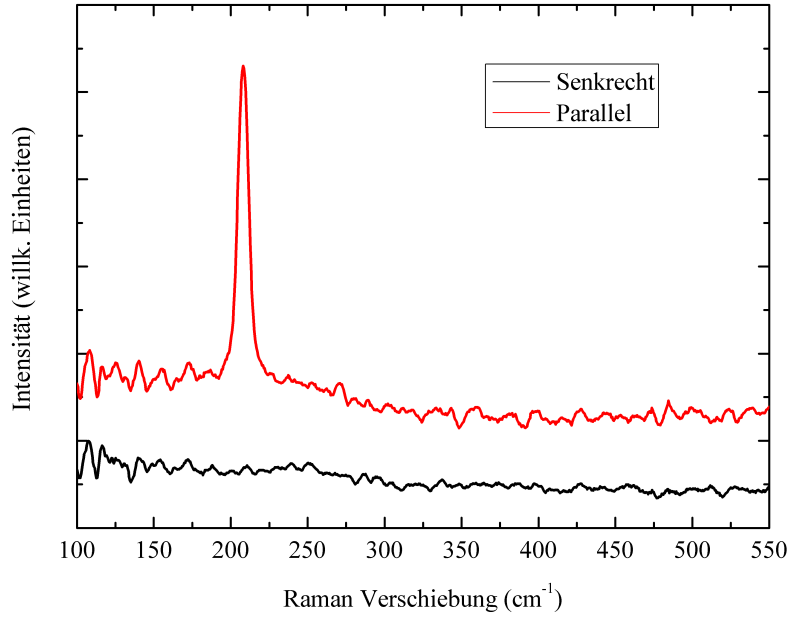
Auch bei tiefen Temperaturen ist also davon auszugehen, dass man vorwiegend die Schwingungen des Eisens ( $B_{1g}$ ) beobachten wird, während die  $B_{2g}$ - und  $B_{3g}$ -Schwingungen entlang der c-Achse gar nicht messbar sind.

## 6.8. Polarisationsabhängige Raman-Untersuchungen an $\text{EuFe}_2\text{As}_2$

Abb. 6.11 zeigt polarisationsabhängige Raman-Messungen an  $\text{EuFe}_2\text{As}_2$ . Diese Messungen wurden bei Raumtemperatur durchgeführt.

Um eine Aufheizung der Probe durch den Laser zu vermeiden, wurde, ähnlich zu den Messungen am  $\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ , die Intensität des Lasers mit einem Graufilter abgeschwächt. Die optische Dichte des Graufilters wurde zudem so gewählt, dass die Phononenfrequenzen bei den Messungen mit dem optisch dünneren Filter sich nicht von den Messungen mit einem optisch dichteren Filter unterscheiden. Eine Frequenzverschiebung deutet auf eine Änderung der Gitterkonstanten durch anharmonische Effekte beim Aufheizen hin [3]. Für die Messungen wurde ein D1-Filter verwendet, was einer Laserleistung von  $107 \mu\text{W}$  entspricht. Alle Messungen wurden mit dem  $50\times$ -Objektiv durchgeführt bei einer Integrationszeit von 720 s. Um fehlerhafte Ereignisse auf dem CCD-Chip der Kamera zu ermitteln und zu korrigieren, wurden die Messungen immer zweifach durchgeführt.

Bei  $208 \text{ cm}^{-1}$  ist ein Phonon zu erkennen, welches der  $B_{1g}$  Mode der Fe-Schwingungen entlang der c-Achse zugeordnet werden kann. Ein Vergleich mit den Intensitäten aus Abb. 6.9 (S. 89) und den Raman-Tensoren für die  $I4/mmm$  Raumgruppe



**Abbildung 6.11.:** Polarisationsabhängige Raman-Messungen an  $\text{EuFe}_2\text{As}_2$ . Die Messungen wurden bei Raumtemperatur durchgeführt.

(6.6 S. 86) zeigt, dass die Messungen nach Porto-Notation in  $z(\bar{x}\bar{y})z$  durchgeführt wurden.  $\bar{x}$  und  $\bar{y}$  entsprechen dabei Achsen, die gegenüber der x- bzw. y-Achse um  $45^\circ$  verdreht sind.

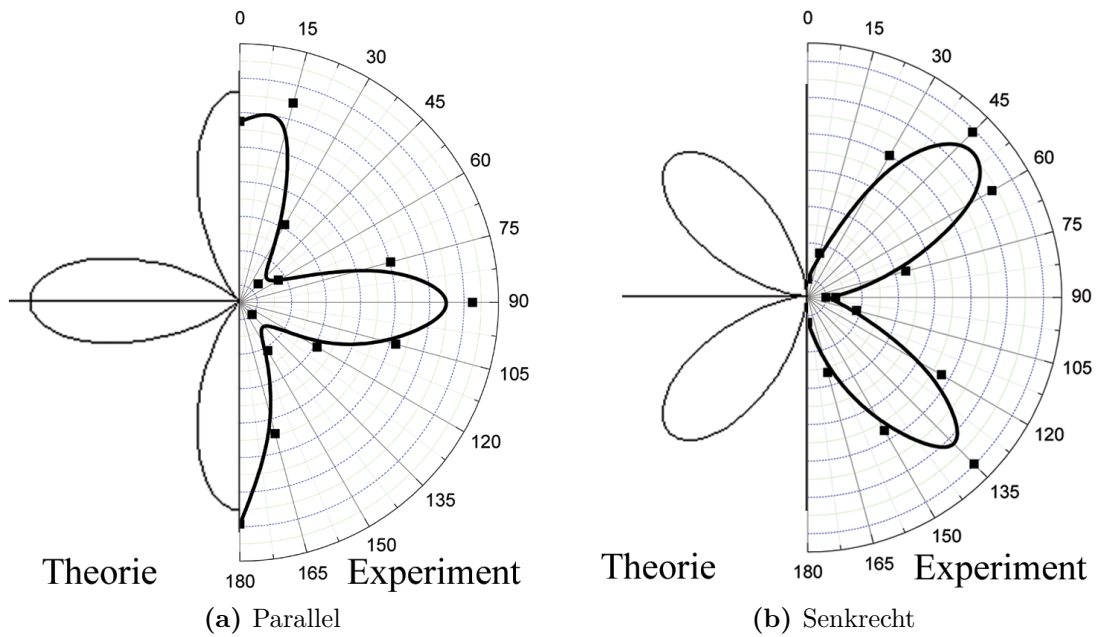
Die Energie des  $B_{1g}$  Phonons ist vergleichbar zu anderen Eisenpniktiden wie z. B.  $\text{K}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$  [41]. Der Unterschied zu den nicht-supraleitenden 1111-Verbindungen ist sehr klein, da beide Typen dieselben FeAs-Schichten besitzen und diese ähnliche Bindungslängen und damit Phononenfrequenzen besitzen. So ergibt sich für  $\text{Sm-FeAsO}$  eine Frequenz für das  $B_{1g}$ -Phonon von  $208 \text{ cm}^{-1}$  [168].

Die  $A_{1g}$  Mode, welche Schwingungen von As-Atomen entlang der c-Achse entspricht, ist bei Raumtemperatur nicht zu beobachten. Dies steht im Einklang mit veröffentlichten Raman-Spektren von  $\text{CaFe}_2\text{As}_2$  [176] oder  $\text{SrFe}_2\text{As}_2$  [41], welche die  $A_{1g}$ -Mode nur in  $y(uu)y$  Konfiguration beobachten können.

## 6.9. Winkelabhängige Raman-Messungen an $\text{EuFe}_2\text{As}_2$

Damit die Mode bei  $208 \text{ cm}^{-1}$  korrekt zugewiesen werden kann, wurden bei Raumtemperatur winkelabhängige Messungen an  $\text{EuFe}_2\text{As}_2$ -Einkristallen durchgeführt. Die Proben wurden dazu auf einem drehbaren Teller befestigt.

Die Integrationszeit betrug auch bei diesen Messungen 720s und es wurde zweifach gemessen. Die aus diesen Messungen bestimmten Intensitäten der Mode bei

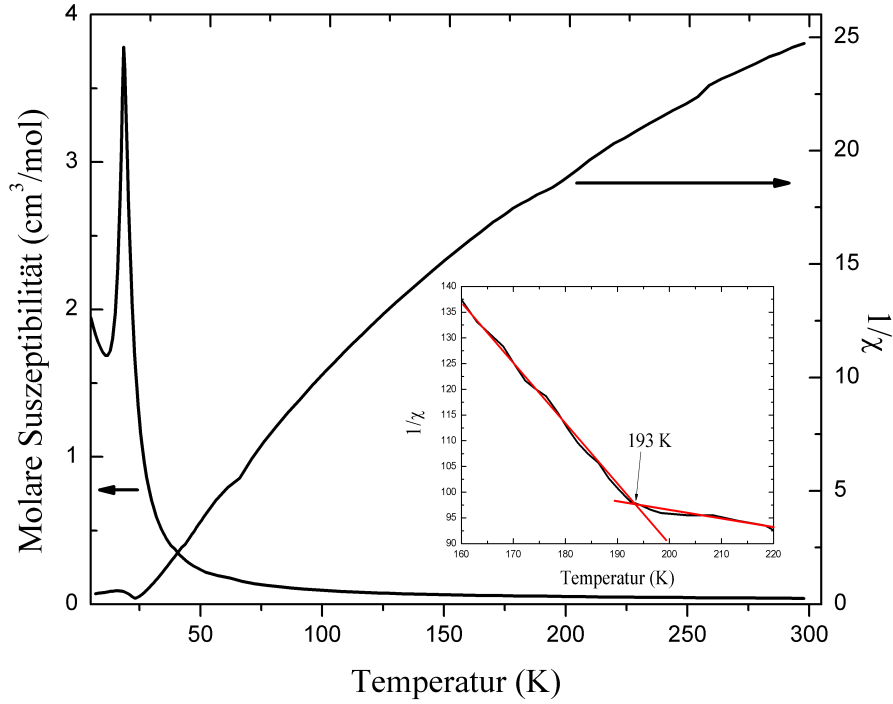


**Abbildung 6.12.:** Winkelabhängige Intensität der  $B_{1g}$ -Mode in  $\text{EuFe}_2\text{As}_2$  für verschiedene Konfigurationen von Polarisator und Analysator. In den Grafiken ist links jeweils die berechnete [12] und rechts die gemessene Intensität dargestellt. Die durchgezogenen Linien im Teil der gemessenen Intensitäten dienen als Hilfslinien.

$208\text{ cm}^{-1}$  sind in Abb. 6.12 dargestellt. In Abb. 6.12 a) sind die Messungen bei paralleler Konfiguration von Polarisator und Analysator gezeigt. Abb. 6.12 b) zeigt die Messungen für senkrechte Konfiguration. Im linken Teil der entsprechenden Grafik ist die berechnete Intensität für eine  $B_{1g}$ -Mode dargestellt. Diese ergibt sich aus den Raman-Tensoren zur Raumgruppe  $I4/mmm$  (s. 6.6 S. 86). Die Raman-Tensoren dienen als Eingabe zu einem Mathematica-Skript, welches die Winkelabhängigkeit der Intensität berechnet [12]. Im rechten Teil der Grafik sind die experimentell bestimmten Werte für die Intensitäten dargestellt. Die durchgezogene Linie dient dabei als Hilfslinie. Experiment und Theorie stimmen für beide Konfigurationen gut überein. Die Zuweisung der Mode bei  $208\text{ cm}^{-1}$  als  $B_{1g}$  Mode ist daher korrekt.

## 6.10. Magnetische Eigenschaften von $\text{EuFe}_2\text{As}_2$

Die magnetischen Eigenschaften von  $\text{EuFe}_2\text{As}_2$  wurden mit Hilfe eines SQUID (*Superconducting Quantum Interference Device*) Magnetometers von Herrn Dr. Menzel vom Institut für Physik der Kondensierten Materie der TU Braunschweig bei Temperaturen von 2 K bis 297 K gemessen. Das Magnetfeld bei den Messungen betrug  $B = 1000\text{ G}$ .



**Abbildung 6.13.:** Molare und inverse Suszeptibilität von  $\text{EuFe}_2\text{As}_2$ . Das Inset zeigt  $1/\chi$  als Funktion der Temperatur, nachdem ein Curie-Weiss-Anteil abgezogen wurde. Der Knick entspricht dem Öffnen des Spin-Dichte-Wellen-Gaps bei 193 K. Die Geraden dienen als Hilfslinien.

Die molare Suszeptibilität und die inverse Suszeptibilität sind in Abbildung 6.13 dargestellt. Bei tiefen Temperaturen ist ein Maximum in der Suszeptibilität zu erkennen. Diese entspricht dem Einsetzen der magnetischen Ordnung von Europium. In  $\text{EuFe}_2\text{As}_2$  liegt das Europium als  $\text{Eu}^{2+}$  vor und dieses ordnet antiferromagnetisch. In Übereinstimmung mit Literaturwerten ergibt sich eine Néel-Temperatur von  $T_N = 18 \text{ K}$  [184].

Im Verlauf von der inversen Suszeptibilität ist für Temperaturen oberhalb von 200 K eine Abweichung zum linearen Verlauf zu erkennen. Um dies näher zu untersuchen, wurde für den Temperaturbereich von 18 K bis 200 K die Suszeptibilität dem Curie-Weiss-Gesetz entsprechend angepasst.

$$\chi = \frac{C}{T - \Theta} \quad (6.10)$$

Aus dem Fit ergibt sich für die Curie-Konstante  $C = 9,77 \text{ cm}^3 \text{ K/mol}$  und für die paramagnetische Curie-Temperatur  $\Theta = 16,95 \text{ K}$ . Der positive Wert der paramagnetischen Curie-Temperatur spricht eigentlich für Ferromagnetismus, stimmt jedoch mit anderen Suszeptibilitätsmessungen an  $\text{EuFe}_2\text{As}_2$  überein [48, 184]. Eine

Erweiterung von Gleichung 6.10 durch die Hinzunahme eines Terms  $\chi_0$  für Pauli Paramagnetismus führt zu keiner Verbesserung des Fits. Es ergibt sich weiterhin eine positive paramagnetische Curie-Temperatur von  $\Theta = 16,05 \text{ K}$  mit einem unphysikalisch negativen Pauli-Term  $\chi_0 = -0,04$ . Experimente mit Neutronenstreuung sind besser geeignet, um über die lokale magnetische Ordnung Aussagen treffen zu können. Diese Experimente zeigen für das  $\text{Eu}^{2+}$  den zu erwartenden Antiferromagnetismus [185]. Es zeigt sich, dass die Eu-Momente innerhalb der ab-Ebene parallel und entlang der c-Achse anti-parallel ausgerichtet sind [46].

Der Magnetismus in dem System  $\text{EuFe}_2\text{As}_2$  beschränkt sich nicht nur auf das Europium. Die Abweichung der  $1/\chi$ -Kurve von einer Geraden oberhalb von 200 K deutet weitere magnetische Ordnung an. Zieht man den Curie-Weiss-Anteil ab, so erkennt man bei  $T_S = 193 \text{ K}$  einen Knick in der Kurve zur Suszeptibilität. (Abb. 6.13 inset) Dieser Knick entspricht dem Öffnen eines Spin-Dichte-Wellen-Gaps und der antiferromagnetischen Ordnung von Eisen [46, 184, 186]. Bei tiefen Temperaturen kommt es dann zusätzlich zu einer Wechselwirkung der Fe- und Eu-Spins [187]. Diese Wechselwirkung lässt sich jedoch nur mit Neutronenstreuung experimentell untersuchen und liegt außerhalb des Rahmens dieser Arbeit.

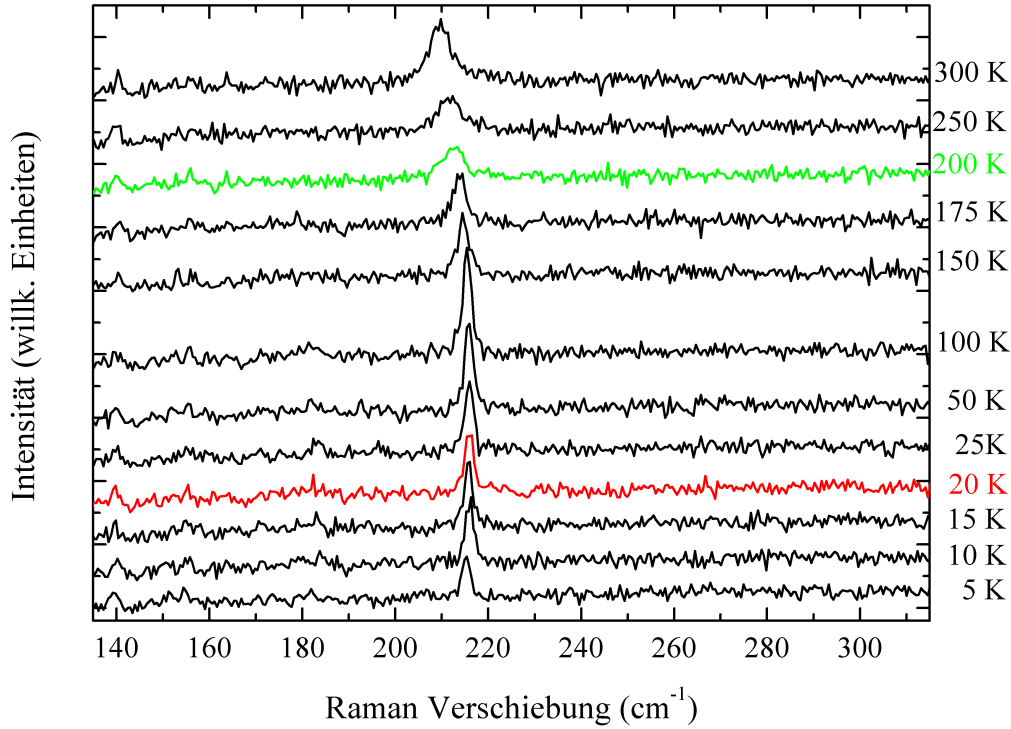
## 6.11. Temperatur aufgelöste Raman-Messungen an $\text{EuFe}_2\text{As}_2$

Das Öffnen des Spin-Dichte-Wellen-Gaps ist in den Eisenpniktiden der 1111- und 122-Familien mit einem strukturellen Phasenübergang von einer tetragonalen in eine orthorhombische Struktur verbunden [36]. Daher ist davon auszugehen, dass sich dieser Phasenübergang in den Raman-Spektren bemerkbar macht.

Abbildung 6.14 zeigt die Raman-Spektren von  $\text{EuFe}_2\text{As}_2$  bei verschiedenen Temperaturen. Für die Messungen befand sich die Probe in dem KONTI Kryostaten Typ Mikro und es wurde bei Temperaturen von 5 K bis 300 K gemessen. Die Spektren wurden auch hier zweifach aufgenommen und die Integrationszeit betrug 720 s. Die Messungen wurden unpolarisiert in Rückwärtstreuung durchgeführt, d. h. in Porto-Notation  $z(\text{uu})z$ .

In Abbildung 6.14 ist in grün die Messung bei 200 K hervorgehoben, da sich dort das Spin-Dichte-Wellen-Gap öffnet. Ebenfalls hervorgehoben ist die Messung bei 20 K. Knapp unterhalb dieser Temperatur setzt die antiferromagnetische Ordnung des Eu ein. Wie bei den polarisationsabhängigen Messungen an  $\text{EuFe}_2\text{As}_2$  (Abbildung 6.11 S. 89), so ist auch bei den temperatur aufgelösten Messungen nur die  $B_{1g}$ -Mode der Eisenschwingungen zu beobachten. Die Messung zeigt eine Verände-



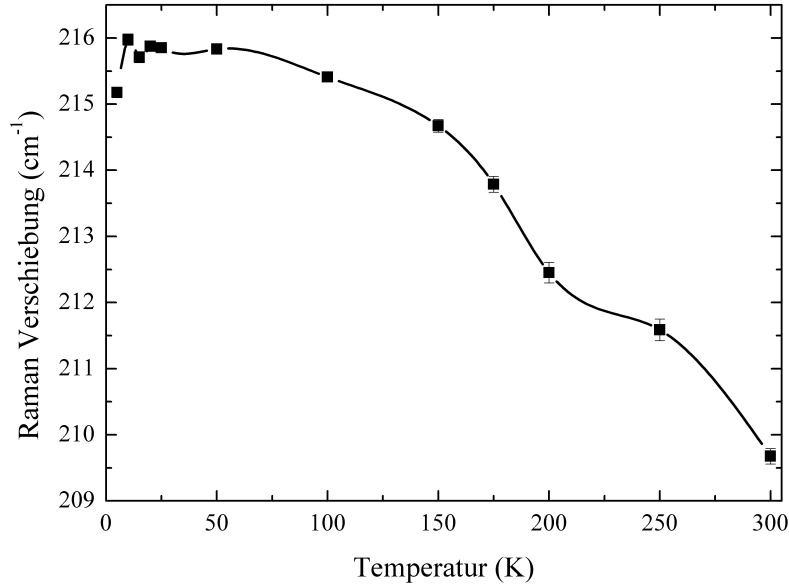


**Abbildung 6.14.:** Temperaturaufgelöste Raman-Messungen an  $\text{EuFe}_2\text{As}_2$ . In grün ist die Messung bei 200 K dargestellt. Knapp unterhalb dieser Temperatur öffnet sich das Spin-Dichte-Wellen-Gap. In rot ist die Messung bei 20 K markiert. Knapp unterhalb dieser Temperatur ordnen die Eu-Atome magnetisch.

zung der Frequenz und der Linienbreite der Mode durch das Abkühlen. Damit diese genau bestimmt werden können, wurde der Peak mit einem Voigt-Profil angepasst. Die Linienbreite des darin enthaltenen Gauß-Profiles entspricht der Instrumentenfunktion und wurde daher wieder als  $\omega_G = 2,12 \text{ cm}^{-1}$  gewählt. Die Werte für das Phonon wurden aus dem Lorentz-Profil ermittelt.

Die Ergebnisse des Fits sind in Abbildung 6.15 und Abbildung. 6.16 dargestellt. In Abbildung 6.15 ist die Änderung der Raman-Verschiebung in Abhängigkeit der Temperatur zu sehen. Die durchgezogene Linie dient als Hilfslinie. Die Fehlerbalken ergeben sich aus der Standardabweichung des Fits. Für den Wert der Raman-Verschiebung ergeben sich Fehler, deren Größe der Größe der gewählten Symbole entspricht.

Beim Abkühlen der Probe folgt die Raman-Verschiebung über einen weiten Bereich dem entsprechenden Verlauf aus einem anharmonischen Modell [3]. Bei 200 K ist eine Abweichung von diesem Verlauf zu beobachten. Diese Temperatur entspricht dem  $T_S$ , welches über die magnetischen Messungen ermittelt wurde. Die Anomalie deutet damit auf eine Elektron-Phonon-Kopplung in  $\text{EuFe}_2\text{As}_2$  hin. Da es sich bei



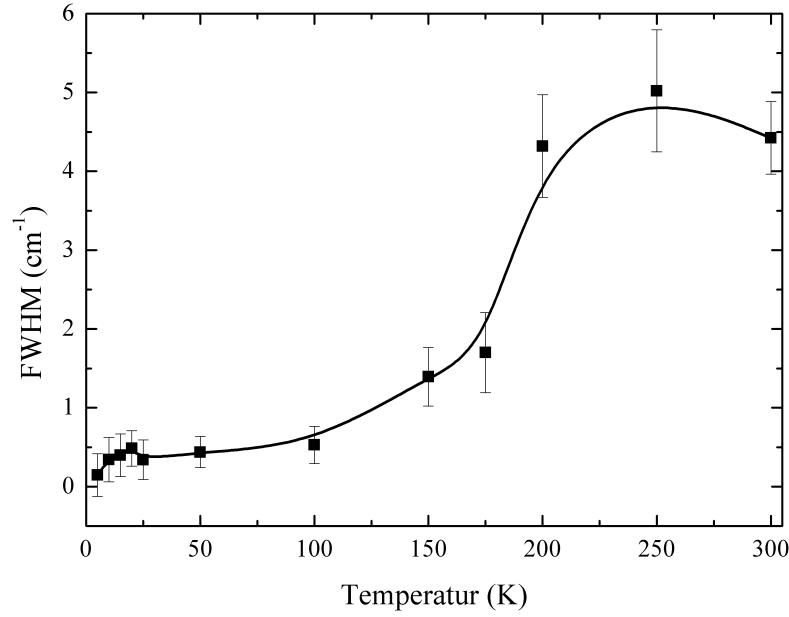
**Abbildung 6.15.:** Raman-Verschiebung der  $B_{1g}$ -Mode in  $\text{EuFe}_2\text{As}_2$  in Abhängigkeit der Temperatur. Die durchgezogene Linie ist eine Hilfslinie. Bei 200 K ist eine Anomalie zu erkennen, welche dem Öffnen des Spin-Dichte-Wellen-Gaps zuzuordnen ist.

dem Übergang um einen Spin-Dichte-Wellen-Übergang handelt, ist es passender, diese Kopplung als eine Spin-Phonon-Kopplung zu betrachten. Ein Ähnliches Verhalten wurde bereits in  $\text{BaFe}_2\text{As}_2$  gefunden [40, 188].

Diese Kopplung zeigt sich auch in der Linienbreite des Phonons. Die volle Linienbreite beim halben Maximum (FWHM) des Phonons der  $B_{1g}$  Mode ist in Abbildung 6.16 dargestellt. Die Fehlerbalken entsprechen der Standardabweichung des Fits und die durchgezogene Linie dient als Hilfslinie.

Oberhalb von 200 K ist die Linienbreite konstant bei  $4,5 \text{ cm}^{-1}$ . Bei 200 K verkleinert sie sich schnell auf Werte unter  $1 \text{ cm}^{-1}$ . Die von einem annähernd konstanten Wert fast stufenartige Verkleinerung in der Linienbreite bei dem Spin-Dichte-Wellen-Übergang zeigt, dass die Gitterdynamik in  $\text{EuFe}_2\text{As}_2$  durch eine Elektron-Phonon-Wechselwirkung beeinflusst wird [105]. Die  $B_{1g}$ -Mode in  $\text{EuFe}_2\text{As}_2$  verhält sich damit wie die  $B_{1g}$ -Mode in  $\text{BaFe}_2\text{As}_2$  [40] und  $\text{CaFe}_2\text{As}_2$  [176]. Dort wurde ebenfalls bei  $T_S$  eine Anomalie in der Raman-Verschiebung und eine Verkleinerung der Linienbreite gefunden.

Die Ergebnisse der Raman-Untersuchungen an Einkristallen von  $\text{SmFeAsO}_{0,8}\text{F}_{0,2}$  und  $\text{EuFe}_2\text{As}_2$  lassen erkennen, dass es bei den Eisenpniktid-Verbindungen einen deutlichen Einfluss der Elektron-Phonon-Kopplung auf die Gitterdynamik gibt. Die Ergebnisse dieser Arbeit und der Vergleich mit der Literatur zeigen, dass bei der Betrachtung der Supraleitung die Elektron-Phonon-Kopplung in diesen Systemen



**Abbildung 6.16.:** Linienbreite (FWHM) der  $B_{1g}$ -Mode von  $\text{EuFe}_2\text{As}_2$  in Abhängigkeit von der Temperatur.

nicht vernachlässigt werden darf, auch wenn nicht davon auszugehen ist, dass sie der alleinige Mechanismus für die Supraleitung ist. Rechnungen mit DFT deuten auf eine Verstärkung der Elektron-Phonon-Kopplung durch den Magnetismus der Eisenpniktid-Supraleiter [8]. Diese Verstärkung ist jedoch nicht ausreichend, damit die Elektron-Phonon-Kopplung der alleinige Mechanismus der Bildung der Cooper-Paare ist. Sie kann jedoch zu der Bildung von Noden des Ordnungsparameters führen. Unterschiedliche Ergebnisse in der Literatur bei den Eisenpniktiden lassen sich dadurch erklären, dass nur selten Einkristalle untersucht wurden und meist nur mehrphasige Systeme, bzw. verunreinigte Polykristalle vorlagen.



## 7. Zusammenfassung

Mit Hilfe der Raman-Spektroskopie wurden in dieser Arbeit sowohl FeSi als auch die Eisenpniktide  $\text{SmFeAsO}_{0,8}\text{F}_{0,2}$  und  $\text{EuFe}_2\text{As}_2$  untersucht.

FeSi ist als binäre intermetallische Legierung schon lange bekannt, wird aber seit 40 Jahren kontrovers diskutiert. Es gibt Modelle, die FeSi zu den Kondo-Isolatoren zählen, wohingegen andere Modelle die experimentellen Ergebnisse als Band-Halbleiter beschreiben. Beide Szenarien unterscheiden sich in der Abhängigkeit der Bandlücke von der Gitterkonstanten. Daher wurden temperaturabhängige und außerdem druckabhängige Messungen durchgeführt.

Die Temperaturabhängigkeit der Raman-Verschiebung lässt sich mit Hilfe einer phänomenologischen Beziehung beschreiben, die den Zerfall der Moden in akustische Phononen sowie Beiträge optischer Phononen mit  $q \neq 0$  berücksichtigt. Da die Bandlücke bei ca. 200 K bereits aufgefüllt wird, wurde die Anpassung mit diesem Modell nur bis zu 200 K durchgeführt. Sowohl die Tatsache, dass sich die Temperaturabhängigkeit bis 200 K gut mit diesem Modell fitten lässt, als auch der daraus bestimmte Grüneisen-Parameter für die E-Mode bei  $180\text{ cm}^{-1}$  sprechen für die Beschreibung von FeSi als Band-Halbleiter. Diese E-Mode ist die Phononen-Mode mit der stärksten zu beobachtenden Elektron-Phonon-Kopplung und sollte bei einem stark-korrelierten System auch die größten Effekte zeigen. Mit einem Wert von 5,1 ist der Grüneisen-Parameter der Mode viel kleiner als der Grüneisen-Parameter von anderen typischen Kondo-Isolatoren, welche Werte von deutlich größer als 50 haben. Der Wert von 5,1 spricht für eine nahezu ferromagnetische Verbindung. Damit unterstützen die Ergebnisse aus den temperaturabhängigen Raman-Messungen an FeSi Rechnungen, welche FeSi als nahezu ferromagnetischen Halbleiter einstufen.

In der Formel, mit der die Temperaturabhängigkeit beschrieben wurde, ist der Grüneisen-Parameter als konstant angenommen worden. Dies kann jedoch nur als Näherung angesehen werden, insbesondere da Neutronenstreuexperimente an FeSi zeigen, dass sich der Wert des Grüneisen-Parameters von 2,33 bei Raumtemperatur zu 3,75 bei 4,2 K erhöht [150]. Es wurden daher Raman-Experimente bis zu einem Druck von 34 GPa durchgeführt. Mit diesen Experimenten lässt sich der Effekt des Abstands der Atome im Gitter und der Effekt der thermischen Besetzung von elektronischen und Phononen-Zuständen voneinander unterscheiden. Bei 0 GPa stimmen die Ergebnisse aus den Raman-Messungen mit den Ergebnissen aus den Neutronenstreuexperimenten in der Literatur überein. Bis zu einem Druck von 5 GPa besteht eine Übereinstimmung und der Grüneisen-Parameter hat bei diesem Druck einen Wert von 3,75. Dies kann so gedeutet werden, dass mit steigendem Druck,

ähnlich zur sinkenden Temperatur, die Bandlücke größer wird. Wird der Druck noch weiter erhöht, so nimmt der Grüneisen-Parameter ab. Dies kann demzufolge als ein Verkleinern der Bandlücke gedeutet werden. Ab einem Druck von ca. 14 GPa nimmt der Grüneisen-Parameter wieder zu. Dies spricht für ein Vergrößern der Bandlücke ab 14 GPa. Diese Interpretation wird dadurch bestärkt, dass die Intensität einer Mode zunimmt, welche der A-Mode bei  $200\text{ cm}^{-1}$  bei Raumtemperatur und 0 GPa zugeordnet werden kann. In den temperaturabhängigen Raman-Messungen nimmt die Intensität dieser A-Mode ebenfalls zu wenn die Probe abgekühlt wird und sich damit die Bandlücke öffnet. Der Wert des Grüneisen-Parameters, wie auch das Verhalten der Bandlücke sprechen gegen eine Erklärung im Bild eines Kondo-Isolators. Vergleicht man die Raman-Verschiebung aus dem Experiment unter Druck mit den Raman-Verschiebungen, welche sich aus DFT-Rechnungen für verschiedene Gitterkonstanten ergeben, so zeigt sich besonders für die Moden mit einer hohen Frequenz eine gute Übereinstimmung. Abweichungen bei den Schwingungen mit niedriger Frequenz lassen sich, ähnlich zu der Reihe der Verbindungen mit  $\text{SmB}_6$ , mit Valenzfluktuationen erklären. Eine obere Grenze für die Fluktuationsrate für FeSi kann auf ca. 250 K abgeschätzt werden. Die Ergebnisse aus dem Raman-Untersuchungen legen nahe, dass Valenzfluktuationen maßgeblich die Eigenschaften von FeSi bestimmen.

Neben FeSi wurden in dieser Arbeit die Eisenpniktide  $\text{SmFeAsO}_{0,8}\text{F}_{0,2}$  und  $\text{EuFe}_2\text{As}_2$  untersucht.  $\text{SmFeAsO}_{0,8}\text{F}_{0,2}$  ist supraleitend und die Sprungtemperatur wurde über den Meissner-Ochsenfeld-Effekt mit einem SQUID-Magnetometer zu  $T_c = 34\text{ K}$  bestimmt. Dies ist für diesen F-Gehalt im Vergleich zu den Werten aus der Literatur sehr niedrig. Es scheint daher einen F-Mangel zu geben, wie er auch in anderen Eisenpniktid-Supraleitern beobachtet wurde.

Die Raman-Untersuchungen an  $\text{SmFeAsO}_{0,8}\text{F}_{0,2}$ -Einkristallen zeigen eine Symmetrie, wie sie für die Raumgruppe  $P4/nmm$  zu erwarten ist. Es werden sowohl die beiden  $B_{1g}$ -Moden, welche den Schwingungen der Fe- und O-Atome zugeordnet werden können, beobachtet, wie auch die  $A_{1g}$ -Schwingungen des As und Sm. Die Sm, As und O-Frequenzen stimmen dabei gut mit Literaturwerten zu  $\text{SmFeAsO}$  überein [168]. Nur die Fe-Schwingung zeigt eine deutliche Abweichung von  $5\text{ cm}^{-1}$ . Es ist jedoch nicht auszuschließen, dass es sich hierbei nur um eine Aufwärmung der Probe durch den Laser handelt und nicht um einen Dotierungs-Effekt.

Kühlt man die Proben ab, so werden zunächst alle Moden härter. Unterhalb von  $T_c$  werden dann alle Moden weicher. Dies zeigt, dass die Elektron-Phonon-Kopplung in  $\text{SmFeAsO}_{0,8}\text{F}_{0,2}$  nicht so schwach ist, wie sie aufgrund von Rechnungen angenommen wird. Außerdem zeigt dieses Verhalten, dass das supraleitende Gap größer als die Phononenenergien, d. h. größer als  $218\text{ cm}^{-1}$  ist. Mit einem  $T_c = 34\text{ K}$  ergibt sich damit  $2\Delta/k_B T_c = 9$ . Dieser Wert ist deutlich größer als der Wert aus der BCS-Theorie (3,56), stimmt jedoch mit Werten an anderen Eisenpniktid Supraleitern überein.

Die volle Halbwertsbreite der Moden zeigt unterhalb von  $T_c$  eine deutliche Verbreiterung. Dies kann darauf zurück geführt werden, dass das spektrale Gewicht sich durch das Öffnen des Gaps zu größeren Energien verschiebt.

Neben der supraleitenden Verbindung  $\text{SmFeAsO}_{0,8}\text{F}_{0,2}$  wurden auch  $\text{EuFe}_2\text{As}_2$ -Einkristalle mit Raman-Spektroskopie untersucht. Die beobachteten Moden und deren Winkelabhängigkeit stimmen mit der Raumgruppe  $I4/mmm$  überein.

Die magnetischen Untersuchungen zeigen eine magnetische Ordnung bei  $T_N = 16,95\text{ K}$ . Dies wird der magnetischen Ordnung von Eu zugeordnet. Um das Spin-Dichte-Wellen-Gap zu bestimmen, wurde wegen der magnetischen Ordnung bei tiefen Temperaturen von der Messung ein Curie-Weiss-Anteil abgezogen. Es zeigt sich, dass sich bei  $193\text{ K}$  das Spin-Dichte-Wellen-Gap öffnet.

Die Temperaturabhängigkeit der  $B_{1g}$ -Mode zeigt bei ca.  $200\text{ K}$  eine Unregelmäßigkeit. Die Raman-Verschiebung weicht bei dieser Temperatur von dem zu erwartenden Verlauf ab und ist etwas zu niedrig. Im Gegensatz zum Verhalten der  $A_{1g}$ -Mode von anderen Eisenpniktid-Verbindungen, ist dieser Effekt aber nur bei dem Öffnen des Spin-Dichte-Wellen-Gaps zu beobachten und die Verschiebung der Phononenfrequenz zeigt bei noch tieferen Temperaturen keine Abweichung von dem zu erwartenden Verlauf. Die volle Halbwertsbreite der Mode nimmt unterhalb von  $200\text{ K}$  ab und bleibt anschließend klein. Dies spricht dafür, dass sich in den Phononen immer noch Zeichen für das Spin-Dichte-Wellen-Gap zeigen. Es deutet sich an, dass die magnetische Ordnung bei  $20\text{ K}$  ebenfalls in den Raman-Messungen zu beobachten ist. Genaue Aussagen dazu sind aber aufgrund der großen Messunsicherheit jedoch nicht möglich.

Die Ergebnisse dieser Arbeit machen deutlich, wie vielseitig die Raman-Spektroskopie ist. Anhand der Verbindungen FeSi sowie den Eisenpniktiden  $\text{SmFeAsO}_{0,8}\text{F}_{0,2}$  und  $\text{EuFe}_2\text{As}_2$  wurde gezeigt, dass über die Untersuchung der Phononen mittels Raman-Spektroskopie tiefe Einblicke in die grundlegenden elektronischen Eigenschaften solcher Systeme möglich sind.

Die hier untersuchten Materialsysteme besitzen für Fe-Verbindungen außerordentliche Eigenschaften. Während Fe-Verbindungen für gewöhnlich magnetisch sind, ist FeSi im Grundzustand ein diamagnetischer Halbleiter. Dies und weitere ungewöhnlichen Eigenschaften führten zu der Diskussion, ob es sich bei FeSi um den ersten konzentrierten Kondo-Isolator handelt, bei dem die 3d-Elektronen, und nicht die 4f- bzw 5f-Elektronen, von Bedeutung sind. Sowohl in den temperatur- wie auch druckabhängigen Raman-Messungen wurde daher der Grüneisenparameter für FeSi bestimmt. Es wurde gezeigt, dass sich für einen Kondo-Isolator zu kleine Werte für den Grüneisenparameter ergeben. Über den Vergleich der Phononenfrequenzen mit den Ergebnissen von DFT-Rechnungen wurde außerdem gezeigt, dass in FeSi Valenzfluktuationen vorhanden sind.

Bei den Eisenpniktid-Verbindungen  $\text{SmFeAsO}_{0,8}\text{F}_{0,2}$  und  $\text{EuFe}_2\text{As}_2$  wurde zunächst die Symmetrie überprüft, um die Orientierung der Einkristalle zu bestimmen. In den temperaturabhängigen Raman-Messungen zeigt sich für  $\text{SmFeAsO}_{0,8}\text{F}_{0,2}$  die

Elektron-Phonon-Kopplung über die Frequenzverschiebung der Phononen beim Unterschreiten von  $T_c$ . In  $\text{EuFe}_2\text{As}_2$  ist das Öffnen des Spin-Dichte-Wellen-Gaps ebenfalls deutlich als Anomalie in den Raman-Spektren zu beobachten. Damit wurde gezeigt, dass in den Eisenpniktid-Verbindungen die Elektron-Phonon-Kopplung bei der Betrachtung der Kopplungsmechanismen zur Bildung von Cooper-Paaren nicht vernachlässigt werden darf.



# A. Symmetrie und gruppentheoretische Grundlagen

## A.1. Symmetrie von Molekülen und Festkörpern

Die Symmetrie eines Kristalls beeinflusst wesentlich dessen Eigenschaften. Einige Beispiele dafür sind Ferroelektrizität, Ferromagnetismus und Gitterschwingungen. Aufgrund der Symmetriebetrachtungen können außerdem Aussagen über mögliche Übergänge, z. B. struktureller oder elektronischer Art, durchgeführt werden, ohne dass es dazu einer ausführlichen Rechnung bedarf. Ein wichtiges Hilfsmittel dazu ist die Gruppentheorie. Im Folgenden sollen die Symmetrie des Festkörpers und einige Elemente der Gruppentheorie vorgestellt werden.

Ein Kristall ist definiert als periodische Anordnung von Atomen bzw. Atomgruppen [1]. Diese Definition bedingt sofort eine Translationssymmetrie, d. h. nach einer Translation um die Periodenlänge  $a$  (Gitterkonstante) ist die Konfiguration nicht mehr unterscheidbar von der Konfiguration vor der Translation. Im Allgemeinen sind Symmetrioperationen gerade so definiert, dass so eine Ununterscheidbarkeit nach dem Ausführen der Symmetrioperation gegeben sein muss. So gibt es neben der Translationssymmetrie auch noch Rotations-, Inversions- und Spiegelsymmetrien, bzw. Kombinationen davon. Die letzteren Arten der Symmetrie werden als Punktsymmetrie bezeichnet, da mindestens ein Punkt des Objekts erhalten bleibt.

Symmetrioperationen setzen sich aus Symmetrieelementen zusammen, z. B.  $n$ -fache Rotationsachsen und Spiegelebenen. Tabelle A.1 zeigt eine Auflistung möglicher Symmetrieelemente, sowohl in der Schönflies- als auch in der internationalen Notation. Die ersten vier Elemente entsprechen Symmetrieelementen, welche zu Punktsymmetrien zählen, während die letzten drei nur auf unendlich ausgedehnte Objekte angewandt werden können. Für Symmetrien, die eine Translation erlauben, kann die Zähligkeit der Rotationsachsen nur 1, 2, 3, 4 oder 6 betragen. Der Index  $k$  einer Schraubenachse gibt an, wie viele Translationen bei einer Rotation um  $360^\circ$  durchgeführt werden können. Symmetrioperationen können sukzessiv durchgeführt werden und das Resultat ist wieder eine Symmetrioperation des Objekts. Ein Beispiel für die Anwendung der Symmetrioperation  $C_3$  auf ein Dreieck ist in Abb. A.1 gegeben.  $C_3$  ist eine dreizählige Rotation. Die Rotationsachse in der Abbildung ist der Mittelpunkt des Dreiecks und man sieht, dass das Dreieck sich nach der dritten Rotation wieder in der Ausgangslage befindet.

Symmetrieelement	Schönflies	International
Rotationsachse	$C_n$ ( $U_n$ )	$n = 1, 2, 3, 4, (5), 6, (\dots)$
Spiegelebene	$\sigma_h, \sigma_v, \sigma_d$	m
Inversion	I	$\bar{1}$
Rotationsinversion	$S_n$	$\bar{n} = \bar{1}, \bar{2}, \bar{3}, \bar{4}, \bar{6}$
Translation	$t_n$	$t_n$
Schraubenachse	$C_n^k$	$n_k$
Gleitebenen	$\sigma^g$	a, b, c, n, d

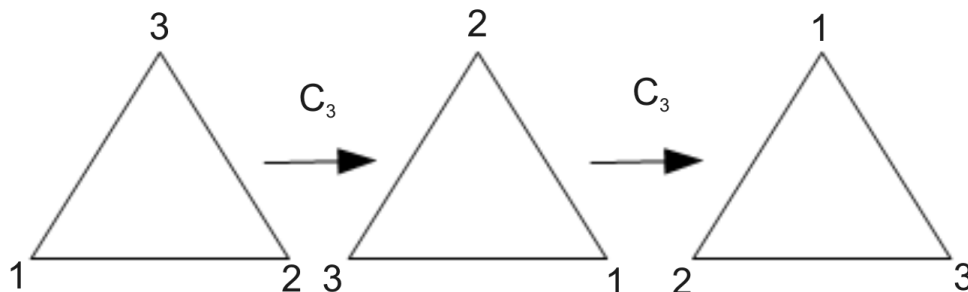
**Tabelle A.1.:** Symmetrieelemente in der Schönflies- und der Internationalen Notation

Symmetrieeoperationen bilden Gruppen und können daher mit Hilfe der Gruppentheorie betrachtet werden. Punktsymmetrieeoperationen sind i. A. nicht vertauschbar, d. h. die Gruppe ist nicht kommutativ, und die Ordnung der Gruppe ist endlich. Betrachtet man alle Möglichkeiten, wie die Symmetrieeoperationen auf ein unendliches Kristallgitter angewandt werden können, so erhält man 32 Punktgruppen, welche 7 Kristallsystemen zugeordnet werden können. Die Punktgruppen sind in der Schönflies-Notation in der Tabelle A.2 dargestellt. Eine Auflistung aller 32 Punktgruppen findet man in Lehrbüchern zur Festkörperphysik [10].

## A.2. Raumgruppen und Faktorgruppen

Die Translationssymmetrieeoperationen bilden eine kommutative Gruppe  $\mathcal{T}$  der Ordnung  $\infty$ . Die Gruppe der Punktsymmetrieeoperationen soll mit  $\mathcal{R}$  bezeichnet werden. Werden beide Symmetrieeoperationen zugelassen, so erhält man die Raumgruppe  $\mathcal{G}$  des Kristalls. Die Translation vertauscht mit der Punktsymmetrie und daher faktorisiert die Raumgruppe  $\mathcal{G}$  in die Translationsgruppe  $\mathcal{T}$  und Faktorgruppe  $\mathcal{F}$

$$\mathcal{G} = \mathcal{T} \times \mathcal{F} \quad (\text{A.1})$$



**Abbildung A.1.:** Anwendung der Symmetrieeoperation  $C_3$  auf ein Dreieck.

Schönflies	Symmetrie der Gruppe	Spezielle Bezeichnungen
$O$	Oktaedrisch (Kubisch)	$O$ bezeichnet Eigendrehungen $O_h$ Rotationen die keine Eigendrehungen sind
$T$	Tetraedisch	$T_h$ beinhaltet eine zusätzliche Inversion. $T_d$ bezeichnet Rotationen die keine Eigendrehung sind
$C_n$	n-fache Rotationssymmetrie	$C_{nh}$ besitzt neben der n-zähligen Rotation eine senkrecht dazu angeordnete Spiegelebene. Bei $C_{nv}$ ist die Spiegelebene parallel zu der Rotationsachse
$D_n$	Zweiseitig	n-zählige Rotationsachse mit dazu senkrechter zweizähligen Rotationsachse. $D_{nh}$ besitzt eine Spiegelebene senkrecht und $D_{vh}$ eine Spiegelebene parallel zu der n-zähligen Rotationsachse

**Tabelle A.2.:** Schönflies-Notation für verschiedene Punktgruppen.  $n$  kann nur die Werte 1, 2, 3, 4 und 6 annehmen. Eigendrehungen (*proper rotation*) sind Rotationen, welche die Händigkeit nicht verändern.

In drei Dimensionen ergeben sich 230 nicht äquivalente Raumgruppen. Diese lassen sich wiederum unterteilen, da die Faktorgruppe nicht nur Punktsymmetrioperationen, sondern auch die Kombination von Punktsymmetrioperationen und nicht primitiven Translationen zulässt. Dazu zählen Gleitspiegelungen und Schraubungen. Eine Gleitspiegelung besteht aus einer Spiegelung an einer Ebene und einer Translation um einen Teil der Gitterkonstanten  $a$ . Eine Schraubung ist eine Hintereinanderausführung einer Rotation und einer Translation um einen Teil der Gitterkonstanten  $a$  entlang der Drehachse.

Enthält  $\mathcal{G}$  solche Symmetrioperationen, so bildet  $\mathcal{R}$  keine Gruppe.  $\mathcal{G}$  ist dann nichtsymmorph. Ist die Translation primitiv, d. h. entspricht sie dem Vielfachen einer Gitterkonstanten, so bildet  $\mathcal{R}$  eine Untergruppe zu  $\mathcal{G}$  und die Gruppe  $\mathcal{G}$  heißt symmorph. Es ergeben sich für die 230 Raumgruppen nur 73 symmorphe Raumgruppen.

## A.3. Notationen der Raumgruppen

Um die 230 Raumgruppen zu beschreiben, sind zwei Notationen üblich. Die Schönflies-Notation gibt die Punktsymmetrie an und fügt einen Laufindex hinzu. Die Internationale Notation, sie wird auch Herman-Mauguin Notation genannt, gibt direkt die wesentlichen Symmetrieelemente an. Sie setzt sich aus mehreren Teilen zusammen.

Als erstes wird ein Buchstabe verwendet, um Informationen über das Bravais-Gitter zu geben. Dabei werden folgende Buchstaben verwendet.

- P: Primitiv
- F: Flächenzentriert
- I: Innenzentriert
- A,B,C: A-, B- oder C-zentriert
- R: Rhomboedrisch

Die nächsten drei Zeichen geben die Symmetrioperationen entsprechend ihrer Wichtigkeit (siehe Anhang B) an. Für das tetragonale Kristallsystem des  $\text{EuFe}_2\text{As}_2$  ergibt sich z. B. die Kristallstruktur in der Herman-Mauguin-Notation zu  $I4/mmm$ .  $4/m$  bedeutet dabei, dass die vierzählige Drehachse senkrecht zu der Spiegelebene  $m$  steht.

In Kristallsystemen mit einer Schraubung wird diese mit  $n_k$  dargestellt, d. h. eine  $n$ -zählige Rotation mit einer Translation um  $k/n$  Teile des Gittervektors.

## A.4. Wyckoff-Positionen

Wird eine Symmetrioperation durchgeführt, so muss nach der Symmetrioperation ein Atom der Basis wieder auf eine Position kommen, auf welcher sich vorher schon ein gleichartiges Atom befunden hat, d. h. alle Plätze, die durch eine Symmetrioperation ineinander überführt werden, müssen besetzt sein.

Die Wyckoff-Positionen geben an, wo im Kristall Atome zu finden sind. Als kurzes Beispiel sei die monokline Pm-Struktur gegeben (Tab. A.3). Diese Struktur besitzt zwei Spiegelebenen, wovon eine bei  $y=0$  und die andere bei  $y=0,5$  zu finden ist, d. h. sie ist um die halbe Gitterkonstante entlang der  $b$ -Achse des Kristalls verschoben. Platziert man ein Atom auf den Koordinaten  $\{x, y, z\}$ , so ergibt sich nach der Spiegelung die Position  $\{x, -y, z\}$ , auf welcher sich ebenfalls ein Atom befinden muss. Die Symmetrioperation benötigt also zwei Atome, d. h. die Multiplizität beträgt 2. Befindet sich ein Atom in der Spiegelebene, so werden keine weiteren Atome benötigt und die Multiplizität beträgt 1.

Den verschiedenen Plätzen werden außerdem, beginnend mit dem  $a$ , Buchstaben zugeordnet. Der Buchstabe hat dabei keine physikalische Bedeutung. Jedoch gilt, dass der letzte Buchstabe immer zu der Atomposition gehört, die auf keiner Symmetrieposition ist und damit immer die höchste Multiplizität besitzt. Im Fall von Pm ist das die Wyckoff Position  $2c$ , bei der sich das Atom auf einer beliebigen Koordinate befindet.<sup>1</sup>

---

<sup>1</sup>Beispiele zum Hermann-Mauguin Symbol und Wyckoff Positionen sind zu finden unter [https://web.chemistry.ohio-state.edu/~woodward/ch754/sym\\_itc.htm](https://web.chemistry.ohio-state.edu/~woodward/ch754/sym_itc.htm)

Multiplizität	Wyckoff-Buchstabe	Symmetrieelement	Koordinaten
2	c	1	(1)x,y,z (2)x,-y,z
1	b	m	x,0,5,z
1	a	m	x,0,z

Tabelle A.3.: Wyckoff-Positionen in der Raumgruppe Pm

## A.5. Darstellung von Gruppen

Eine Darstellung einer Gruppe ist eine Abbildung der Gruppe  $\mathcal{G}$  auf eine Gruppe von Matrizen  $\mathcal{G}'$ . Die Abbildung von zwei Elementen der beiden Gruppen ist wie folgt definiert:

Seien  $A, B, C \in \mathcal{G}$ . Wenn gilt, dass  $A \circ B = C$  ist, so muss für die Matrizen  $M(A)$ ,  $M(B)$  und  $M(C)$  aus  $\mathcal{G}'$  gelten:  $M(A) \circ M(B) = M(C)$ . Diese Abbildung muss nicht bijektiv sein, d. h. ein Element von  $\mathcal{G}$  wird nur auf ein Element aus  $\mathcal{G}'$  abgebildet. Ein Element aus  $\mathcal{G}'$  muss aber nicht nur auf ein Element aus  $\mathcal{G}$ , sondern kann auch auf mehrere Elemente aus  $\mathcal{G}$  abgebildet werden. Solch eine Abbildung heißt Homomorphismus.

Die Dimension einer Darstellung entspricht dem Rang der dazugehörigen Matrizen. Die Anzahl der Darstellungen ist prinzipiell unendlich, da man mit Hilfe einer Äquivalenztransformation eine neue Basis des Darstellungsraums und damit neue Matrizen erhält. Eine Darstellung der Gruppe  $\mathcal{G}$  ist irreduzibel wenn eine orthogonale Transformation existiert, welche die Matricelemente optimal in Diagonalform überführt. Ist dies nicht möglich, so ist die Darstellung reduzibel.

Jede beliebige d-dimensionale reduzible Darstellung  $\Gamma$  lässt sich als Summe von irreduziblen Darstellungen schreiben:

$$\Gamma = \sum_{\alpha} n_{\alpha} \Gamma^{(\alpha)}(R) \quad (\text{A.2})$$

$n_{\alpha}$  in Gleichung A.2 zählt dabei, wie oft eine bestimmte irreduzible Darstellung  $\Gamma^{(\alpha)}$  vorkommt.

Die irreduziblen Darstellungen werden mit den Mullikan-Symbolen A,B,E und F dargestellt. Hinzu kommen die tiefgestellten Zahlen 1, 2 und Buchstaben u, g sowie die hochgestellten Zeichen ' und ". A und B bezeichnen ein-dimensionale Darstellungen, wobei A für gegenüber der Hauptrotation symmetrische und B für antisymmetrische Darstellungen stehen. E und F sind zwei- bzw. drei-dimensionale Darstellungen. g (gerade) und u (ungerade) beschreiben Symmetrie bzw. Antisymmetrie gegenüber Inversion. 1 und 2 beschreiben Symmetrie und Antisymmetrie gegenüber zusätzlichen Rotations- oder Rotations-Reflexions-Achsen und Spiegelebenen. Schließlich beschreiben ' und " Symmetrie und Antisymmetrie gegenüber zusätzlichen Spiegelebenen.

### A.5.1. Charakter von Darstellungen

Die Spuren der Matrizen der Darstellungen sind invariant gegenüber orthogonalen Transformationen und werden als Charakter  $\chi$  des Elements  $R$  der Darstellung  $D(R)$  bezeichnet. Der Charakter für Elemente derselben Klasse ist für alle Elemente der Klasse gleich.

Die wichtigste von mehreren Orthogonalitätsrelationen (vgl. [10]) gilt für die Charaktere  $\chi^{(\alpha)}(R)$  und  $\chi^{(\beta)}(R)$  der irreduziblen Darstellungen  $\Gamma^{(\alpha)}$  und  $\Gamma^{(\beta)}$

$$\sum_R \chi^{*(\alpha)}(R) \chi^{(\beta)}(R) = g \delta_{\alpha\beta} \quad (\text{A.3})$$

Die Summe ist dabei über alle Symmetrieelemente der Gruppe  $\mathcal{G}$  durchzuführen. Mit Hilfe dieser Orthogonalitätsrelation kann man eine Formel finden, mit der man abzählen kann, wie häufig eine bestimmte irreduzible Darstellung  $\Gamma^{(\alpha)}$  mit dem Charakter  $\chi^{(\alpha)}(R)$  in einer willkürlichen d-dimensionalen Darstellung mit Charakter  $\chi(R)$  vorkommt.

$$n_\alpha = \frac{1}{g} \sum_R \chi^*(R) \chi^{(\alpha)}(R) \quad (\text{A.4})$$

$g$  ist die Ordnung der Gruppe und  $n_\alpha$  die Anzahl der irreduziblen Darstellungen. Diese Formel wird auch als *magische Abzählformel* bezeichnet [10].

Aus der Orthogonalitätsrelation A.3 folgt, dass das Kronecker-Produkt von zwei Darstellungen  $\Gamma^{(n)}$  und  $\Gamma^{(m)}$  wieder eine Darstellung der Gruppe ist. Seien die Koordinaten  $x_m$  und  $x_n$  eine Basis der Darstellungen, so bildet das Produkt  $x_n x_m$  eine Basis des Produkts der Darstellungen. Der Charakter des Produkts der Darstellungen ergibt sich dann als Produkt der ursprünglichen Darstellungen

$$\chi^{(n \times m)}(R) = \chi^{(n)}(R) \chi^{(m)}(R) \quad (\text{A.5})$$

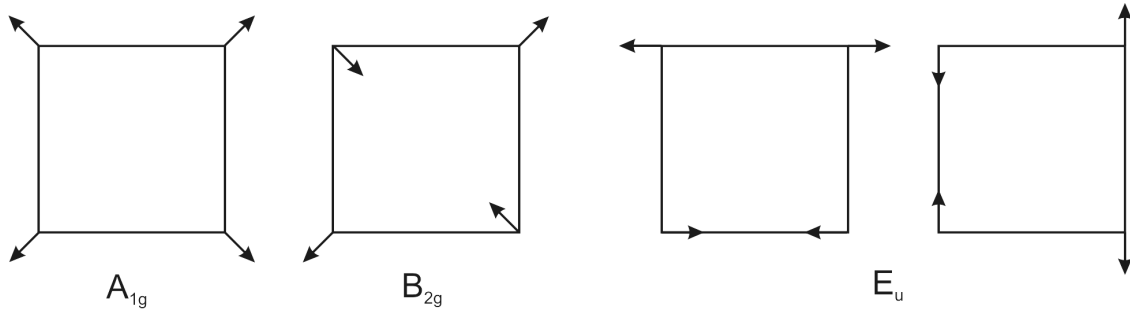
## A.6. Klassifizierung von Schwingungen

In der Hamiltonmechanik ergibt sich die Hamiltonfunktion als Summe von kinetischer und potentieller Energie,  $H = T + U$ . Für die Gitterschwingungen bedeutet dies

$$H = \frac{1}{2} \sum_{n,i} \dot{u}_i^2(n) M_n + \frac{1}{2} \sum_{i,j,m,n} a_{ij}^{mn} u_i(n) u_j(m) \quad (\text{A.6})$$

Die Indizes  $i, j$  laufen dabei von 1 bis 3 und  $m, n$  laufen über alle Atome  $N$  im Kristall. Die  $u_i(n)$  sind die Auslenkungsvektoren und die Masse ist  $M_n$ . Die  $a_{ij}$  sind die zweiten Ableitungen des Kristallpotentials  $U$  nach den Auslenkungen. Die Gewichtung dieser Ableitung mit der Masse ergibt die dynamische Matrix  $D_{ij}$ .

$$D_{ij} = \frac{1}{\sqrt{m_i m_j}} \cdot \frac{\partial^2 U}{\partial u_i \partial u_j} = \frac{1}{\sqrt{m_i m_j}} \cdot \alpha_{ij} \quad (\text{A.7})$$



**Abbildung A.2.:** Die Schwingungen eines Quadrats mit der Symmetrie  $D_{4h}$ .

Mit den entsprechenden orthogonalen Transformationen und Massen-gewichteten Koordinaten für die Auslenkungen kann die Gesamtenergie in Normalkoordinaten (vgl. Abschnitt 3.3) ausgedrückt werden als

$$H = \frac{1}{2} \sum_{k=1}^{3N} (\dot{Q}_k^2 + \Omega_k^2 Q_k^2) \quad (\text{A.8})$$

Die  $\Omega_k$  sind die Normalschwingungen des Ensembles. Wenn verschiedene Normalkoordinaten  $Q_1$  bis  $Q_{d_\alpha}$  zu derselben Normal-Mode  $\Omega_\alpha$  gehören, dann ist diese Mode zum Grad  $d_\alpha$  entartet und aus A.8 wird

$$H = \frac{1}{2} \left( \sum_{k=1}^{3N} \dot{Q}_k^2 + \sum_{\alpha} \Omega_{\alpha}^2 \sum_{k_{\alpha}} Q_{k_{\alpha}}^2 \right) \quad (\text{A.9})$$

Die Gesamtenergie ändert sich nicht, wenn eine Symmetrieoperation auf die Punktgruppe angewendet wird. Daher muss jede Normalkoordinate  $Q_k$  aus A.9 auf sich selbst oder  $-Q_k$  abgebildet werden.

Diese Normalkoordinaten bilden eine Basis der Darstellungen. Da die Anzahl der Normalkoordinaten  $3N$  beträgt, ist die Darstellung ebenfalls  $3N$ -dimensional und reduzibel. Sie lässt sich in die irreduziblen Darstellungen der Punktgruppe zerlegen und damit lassen sich alle Schwingungen den irreduziblen Darstellungen und Symmetriotypen zuordnen.

Um dies zu kennzeichnen, werden den Schwingungen die gleichen *Mullikan*-Symbole wie den irreduziblen Darstellungen zugeordnet. Da die irreduziblen Darstellungen einer Punktgruppe höchstens die Dimension 3 besitzen, gibt es höchstens dreifach entartete Gitterschwingungen. In einem Kristall erwartet man daher Schwingungen der Typen A, B, E oder F.

Die Abbildung A.2 zeigt als 2-dimensionales Beispiel die Schwingungen eines Quadrats mit der Symmetrie  $D_{4h}$ . Hierbei ist eine maximal zweifache Entartung zu erwarten.

Die  $A_{1g}$  Mode ist symmetrisch, die  $B_{2g}$  antisymmetrisch gegenüber der Rotation und beide können mit jeweils einer Normalkoordinate beschrieben werden.  $E_u$  ist antisymmetrisch gegenüber der Inversion und benötigt zwei Normalkoordinaten.

## A.7. Faktorgruppenanalyse

Die Anzahl der jeweiligen Raman- bzw. Infrarot-aktiven Schwingungsarten lässt sich mit Hilfe der Faktorgruppenanalyse bestimmen. Diese liefert jedoch keine Informationen über die Intensitäten, da man dafür die Informationen über die Komponenten der dynamischen Matrix  $D_{ij}$  benötigt.

Die Normalauslenkungen bilden eine Basis des  $3N$ -dimensionalen Auslenkungsraums. Sie erzeugen zu einer Frequenz  $\omega_k$  eine irreduzible Darstellung  $\Gamma^{(\alpha)}$  der Faktorgruppe  $\mathcal{F}$ . Um mit Hilfe der Faktorgruppenanalyse die Schwingungsarten bestimmen zu können, benötigt man außerdem die Besetzung der verschiedenen Plätze im Kristall (Wyckoff-Positionen). Damit und mit der Festlegung der Faktorgruppe kann eine  $3N$ -dimensionale Darstellung  $\Gamma^{3N}$  erzeugt werden. Diese Darstellung ergibt sich aus dem direkten Produkt der dreidimensionalen Darstellung  $\Gamma^3$  der Matrizen der Symmetrioperationen und der  $N$ -dimensionalen Darstellung  $\Gamma^N$  der Vertauschungsmatrizen  $\Pi(R)$  für jede Symmetrioperation  $R$

$$\Gamma^{3N} = \Gamma^3 \otimes \Gamma^N \quad (\text{A.10})$$

$\Gamma^N$  erhält man, indem man alle Atome der Einheitszelle durchnummeriert und für jede Symmetrioperation  $R$  eine Matrix  $\Pi(R)$  erstellt. Die Komponente  $(i,j)$  ist dann 1, wenn ein Atom  $i$  auf ein Atom  $j$  abgebildet wird. Ansonsten ist der Wert der Komponente 0 [189].

Der Charakter  $\chi^{3N}$  ergibt sich als Spur dieser Darstellung. Mit Hilfe der magischen Abzählformel A.4 kann  $\Gamma^N$  ausreduziert werden und man erhält die Anzahl  $n_\alpha$  der irreduziblen Darstellungen  $\Gamma^\alpha$  in  $\Gamma^{3N}$ , d. h. die Anzahl der verschiedenen Symmetriarten der Schwingungen im Zonenzentrum. Charaktertafeln der Charaktere  $\Gamma^\alpha$  sind in vielen Standardwerken der Festkörperlphysik zu finden [10, 189]. Die Charaktertafeln der hier untersuchten Systeme sind im Anhang aufgelistet.

Die Auslenkungsvektoren können mit den Projektionsoperatoren  $P^\alpha$  berechnet werden. Die Projektionsoperatoren wirken auf die invarianten Unterräume der irreduziblen Darstellungen  $\Gamma^\alpha$  des  $3N$ -dimensionalen Auslenkungsraum und besitzen folgende Form

$$P^\alpha = \frac{d_\alpha}{g} \sum_R (\chi^\alpha(R))^* T(R) \quad (\text{A.11})$$

$d_\alpha$  ist die Dimension der  $\Gamma^\alpha$  und die  $T(R)$  sind die Matrizen der  $\Gamma^{3N}$  Darstellungen. Die  $P^\alpha$  sind  $3N$ -dimensional und geben die Auslenkungsvektoren von jeder



irreduziblen Darstellung und den einzelnen Atomen an. Aus diesen Symmetriebetrachtungen kann nicht die Frequenz der Schwingungen berechnet werden, sondern nur ihre Art. Für die Frequenz und Intensität sind die Bindungskräfte zwischen den einzelnen Atomen, also die dynamische Matrix  $D_{ij}$ , entscheidend. Die Einträge dieser Matrix können mit Hilfe der Faktorgruppenanalyse jedoch nicht bestimmt werden.



## B. Das Hermann-Mauguin Symbol

Die Raumgruppen und ihre Darstellung mit dem Hermann-Mauguin-Symbol wurden kurz in Abschnitt A.3 vorgestellt. Aus diesem Symbol sind direkt einige Bedingungen für Kombinationen von Symmetrieeoperationen ersichtlich.

In Abschnitt A.3 wurde gesagt, dass im Hermann-Mauguin-Symbol die Symmetrieelemente nach der Wichtigkeit aufgelistet sind. Hier soll zuerst der Begriff der Wichtigkeit erläutert werden.

In Tabelle B.1 ist für die verschiedenen Bravais-Gitter die Wichtigkeit der Kristallrichtung und der dazugehörigen Symmetrieelemente aufgelistet. Dabei sind hochsymmetrische Richtungen wichtiger als niedrigsymmetrische, z. B. die  $[100]$  Richtung im kubischen System ist eine primäre Richtung, während  $[111]$  nur sekundär ist.

Kristallsystem	Symmetrierichtung		
	Primär	Sekundär	Tertiär
Triklin	Keine		
Monoklin	$[010]$		
Orthorhombisch	$[100]$	$[010]$	$[001]$
Tetragonal	$[001]$	$[100]/[010]$	$[110]$
Hexagonal/Trigonal	$[001]$	$[100]/[010]$	$[120]/[1\bar{1}0]$
Kubisch	$[100]/[010]/[001]$	$[111]$	$[110]$

**Tabelle B.1.:** Bravais-Gitter und hochsymmetrische Kristallrichtungen

Aus solch einer Definition der Kristallrichtungen folgen praktische Regeln zur Konstruktion der Hermann-Mauguin-Symbole.

- Kubisch - Das zweite Symbol ist immer eine 3 oder -3. Beispiel:  $Pm\bar{3}m$ .
- Tetragonal - Das erste Symbol ist immer eine 4, -4,  $4_1$ ,  $4_2$  oder  $4_3$ . Beispiel:  $I4/mmm$
- Hexagonal - Das primäre Symbol ist immer eine 6, -6,  $6_1$ ,  $6_2$ ,  $6_3$ ,  $6_4$  oder  $6_5$ . Beispiel:  $P6mm$
- Trigonal - Das Primäre Symbol ist immer eine 3, -3,  $3_1$  oder  $3_2$ . Beispiel:  $P31m$

- Orthorhombisch - Alle drei Symmetrieelemente sind entweder Gleitebenen, Spiegelebenen, 2-zählige Dreh- oder Schraubenachsen. Beispiel: Pnma
- Monoklin - Der Gitterbeschreibung folgt entweder eine einzelne Spiegelebene, Gleitebene, 2-zählige Rotations- oder Drehachse oder das Symbol  $a/n$ , welches eine Achse senkrecht zu einer Ebene darstellt. Beispiel: P2
- Triklin - Der Gitterbeschreibung folgt eine 1 oder -1.

Man erhält aus dem Hermann-Mauguin-Symbol die Punktgruppe, wenn man Gleitebenen in Spiegelebenen und Schraubachsen in Rotationsachsen überführt, z. B. wird aus  $P4_2/n \rightarrow 4/m$ .

## C. Charaktertafeln

Die Charaktertafeln sind ein notwendiges Werkzeug zur Faktorgruppenanalyse und sollen daher hier gezeigt werden. In den Tabellen der Punktgruppen sind in der obersten Zeile jeweils die Punktgruppe und die Symmetrieelemente dargestellt. Die Symmetrieelemente sind entsprechend ihrer Klasse zugeordnet.

$\epsilon$  steht dabei für  $\epsilon = \exp(2\pi i/3)$ , x,y,z bezeichnen Translationen und X,Y,Z Rotationen.

### C.1. Charaktertafeln für die Punktgruppe T des FeSi

FeSi kristallisiert in der Raumgruppe  $P2_13$  (Nummer 198). Dies entspricht der Punktgruppe T. Die Charaktertafel dieser Punktgruppe ist in Tab. C.1 dargestellt.

T	E	$4C_3$	$4C_3^2$	$3C_2$	
A	1	1	1	1	
E(1)	1	$\epsilon$	$\epsilon^*$	1	
E(2)	1	$\epsilon^*$	$\epsilon$	1	
F	3	0	0	-1	x,y,z;X,Y,Z

**Tabelle C.1.:** Charaktertafeln für die Punktgruppe T

### C.2. Charaktertafeln für die Raumgruppen der Eisenpniktide

$\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$  kristallisiert in der Raumgruppe  $P4\text{nm}$  (Nummer 129,  $Z=2$ ). Die Raumtemperaturphase von  $\text{EuAs}_2\text{Fe}_2$  besitzt die Raumgruppe  $I4/\text{mmm}$  (Nummer 139,  $Z=2$ ). Beides entspricht der Punktgruppe  $D_{4h}$  und somit besitzen beide dieselben Charaktere der irreduziblen Darstellungen. Dies ist in Tab. C.2 dargestellt. Bei tiefen Temperaturen geht  $\text{EuFe}_2\text{As}_2$  in eine orthorhombische Struktur, mit der Raumgruppe  $\text{Fmmm}$  (Nummer 69), über. Diese besitzt dann die Punktgruppe  $D_{2h}$  (Tab. C.3).

$D_{4h}$	E	$2C_4$	$C_2$	$C'_2$	$2C''_2$	I	$2S_4$	$\sigma_h$	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$	
$A_{1g}$	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	
$A_{2g}$	1	1	1	-1	-1	1	1	1	-1	-1	Z
$B_{1g}$	1	-1	1	1	-1	1	-1	1	1	-1	
$B_{2g}$	1	-1	1	-1	1	1	-1	1	-1	1	
$E_g$	2	0	-2	0	0	2	0	-2	0	0	(X,Y)
$A_{1u}$	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	
$A_{2u}$	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	1	1	z
$B_{1u}$	1	-1	1	1	-1	-1	1	-1	-1	1	
$B_{2u}$	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	
$E_u$	2	0	-2	0	0	-2	0	2	0	0	(x,y)

Tabelle C.2.: Charaktertafeln für die Punktgruppe  $D_{4h}$ 

$D_{2h} = V_h$	E	$C_{2z}$	$C_{2y}$	$C_{2x}$	I	$\sigma_z$	$\sigma_y$	$\sigma_x$	
$A_g$	1	1	1	1	1	1	1	1	
$B_{1g}$	1	1	-1	-1	1	1	-1	-1	Z
$B_{2g}$	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	Y
$B_{3g}$	1	-1	-1	1	1	-1	-1	1	X
$A_u$	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	
$B_{1u}$	1	1	-1	-1	-1	-1	1	1	z
$B_{2u}$	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	y
$B_{3u}$	1	-1	-1	1	-1	1	1	-1	x

Tabelle C.3.: Charaktertafeln für die Punktgruppe  $D_{2h}$

# Danksagung

Die Untersuchungen zu dieser Arbeit entstanden während meiner Zeit am Institut für Physik der Kondensierten Materie der TU Braunschweig. Zu dem Gelingen der Arbeit haben viele beigetragen, denen ich danken möchte.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. Joachim Schoenes für die Möglichkeit, so herausfordernde und spannende Themen in seiner Arbeitsgruppe zu bearbeiten. Die zahlreichen Diskussionen und Anregungen haben mir stets geholfen. Die Unterstützung ging dabei über unsere Zeit am Institut hinaus und trug wesentlich zum Gelingen der Arbeit bei.

Frau Prof. Dr. Gertrud Zwicknagl danke ich vielmals für die Übernahme des Korreferats sowie den interessanten Diskussion zu FeSi und den Eisenpniktid-Supraleitern.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) danke ich für die finanzielle Unterstützung im Rahmen des Projekts „Hochdruckuntersuchungen am Halbleiter-Metall-Übergang von  $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Si}_{1-y}\text{Ge}_y$ “.

Die Unterstützung von Herrn Priv.-Doz. Dr. Dirk Menzel ging weit über die Bereitstellung der FeSi-Proben hinaus. Ich bedanke mich ganz herzlich für die stete Hilfsbereitschaft, interessanten Diskussionen und das Lesen des Manuskripts.

Für die DFT-Rechnungen sowie die Diskussionen und Erläuterungen dazu möchte ich mich bei Herrn Priv.-Doz. Dr. Klaus Doll bedanken. Ferner möchte ich mich bei Herrn Prof. Janusz Karpinski und Dr. Zbigniew Bukowski von der ETH Zürich für die Bereitstellung der Eisenpniktid-Proben bedanken. Mein Dank gilt auch Frau Dipl. Phys. Ulrike Springborn vom Fraunhofer Institut für Schicht- und Oberflächentechnik für die Durchführung der REM- und EDX-Messungen an FeSi.

Bei Herrn Dipl. Phys. Damian Zur möchte ich mich für die vielen interessanten Diskussionen und die stete Hilfsbereitschaft bedanken. Die Zeit die wir zusammen mit Herrn Dr. Menzel an den verschiedenen Synchrotronstrahlungsquellen verbracht haben, hat mir stets viel Freude bereitet. Frau Dr. Ana Maria Racu möchte ich für die gute Zusammenarbeit am Raman-Spektrometer danken. Frau Dipl.-Phys. Martina Thomsen sei für die Diskussionen zu Druckexperimenten mit FeSi und  $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Si}$  gedankt. Herrn Dipl. Phys. Torsten Donig danke ich für die Bereitstellung der Messdaten der temperaturabhängigen Raman-Untersuchungen zu FeSi. Herrn Dr. Ali Awada, Dr. Helge Schröter, Dr. Stefan Weber und Dr. Michael Marutzky danke ich

für die stets positive Arbeitsatmosphäre, viele interessante Diskussionen und Hilfe bei den alltäglichen Problemen eines Experimentalphysikers.

Herrn Thilo Lampe danke ich für die Unterstützung bei technischen Problemen aller Art. Besonders die Hilfe bei der Diamantstempeldruckzelle hat zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen. Für weitere technische Unterstützung möchte ich mich bei Herrn Lutz Nagatz bedanken. Herrn Arno Ellermann, Herrn Jürgen Manthey und den Mitarbeitern der Werkstatt möchte ich für die Umsetzung diverser Konstruktionsideen sowie für die technische Hilfe danken. Bei Frau Katharina Schnettler möchte ich mich für die Hilfe bei organisatorischen Fragen bedanken.

Ich möchte mich ganz herzlich bei Kerstin und Rebecca Hüsemann für die Unterstützung und das Ertragen meiner Existenz bedanken.

Sollte ich jemanden hier nicht namentlich erwähnt haben, so ist das ohne Absicht geschehen. Abschließend möchte ich mich bei allen Mitgliedern des Instituts für Physik der Kondensierten Materie für die angenehme Arbeitsatmosphäre bedanken.



# Abbildungsverzeichnis

2.1. Teil der Ergebnisse zu den Rechnungen der Bandstruktur von FeSi aus [27]. Die LAPW-Rechnungen ergeben eine Bandlücke von 110 meV.	8
2.2. Raman-Spektrum von FeSi aus [18]. $\Delta_c$ ist die charakteristische Energie der Bandlücke. . . . .	11
2.3. Modell zur Erklärung der gemischten Valenz in FeSi nach [68]. . . .	12
2.4. Schema der Fermi-Fläche für Eisenpniktid-Supraleiter nach [86–88]. Beim $\Gamma$ -Punkt befinden sich die Lochtaschen und beim $M$ -Punkt in der Brillouin-Zone die Elektronentaschen. + und - kennzeichnen das Vorzeichen des supraleitenden Gaps und die gestrichelte Linie zeigt die Nodenlinie zwischen den Elektronen- und Lochtaschen, bei der das Vorzeichen wechselt. . . . .	16
3.1. Reflexion und Transmission von Licht. . . . .	19
3.2. Verschiedene Streukonfigurationen für die Raman-Streuung . . . . .	21
3.3. Raman-Spektrum von Silicium bei Raumtemperatur. Bei $0\text{ cm}^{-1}$ ist die abgeschwächte Laserlinie zu sehen. . . . .	24
3.4. Energiezustände beim Raman-Prozess . . . . .	26
3.5. Feynman-Diagramm zum Raman-Effekt . . . . .	28
4.1. Prinzipieller Aufbau eines Raman-Spektrometers. . . . .	31
4.2. Das Mikro-Raman-Spektrometer LabRam HR800. . . . .	32
4.3. Teil des Strahlengangs und Filter des LabRam HR800. . . . .	33
4.4. Prinzip eines konfokalen Mikroskops. . . . .	34
4.5. KONTI-Kryostat. . . . .	36
4.6. Schematische Zeichnung der Diamantstempeldruckzelle OmniDac-LT. . . . .	37
4.7. Die Diamantstempeldruckzelle OmniDac-LT. . . . .	38
4.8. Raman-Spektrum von Typ Ia Diamant. . . . .	40
4.9. Verschiedene Stempelflächen. . . . .	42
4.10. Skizze von Gasket mit Probe und Rubinpulver. . . . .	42
4.11. Maximale Dicke eines Gaskets [131]. . . . .	45
4.12. Spannungs-Radius-Diagramm für ein Gasket [131]. . . . .	46
4.13. Gasketloch bei 0 GPa und 25 GPa. . . . .	47
4.14. Kraft-Druck-Kurve. Die Kraft ergibt sich aus dem He-Druck, welcher die Stempel aufeinander drückt. Der Druck wurde über die Rubin-Fluoreszenz-Methode bestimmt. . . . .	48

4.15. Rubin Fluoreszenz bei verschiedenem Druck. Die schwarze Kurve entspricht dem Fluoreszenz-Signal bei 10 kbar und die rote Kurve einer Messung bei einem Druck von 133 kbar. Die Wellenlänge der Fluoreszenz ist mit Hilfe der Gleichung von Mao und Bell (Gleichung 4.5) bereits in Druck (kbar) umgerechnet [130]. . . . .	50
5.1. (links) REM-Aufnahme von FeSi bei 527-facher Vergrößerung. (rechts) EDX-Aufnahme, die die Zusammensetzung der FeSi-Probe zeigt. . .	52
5.2. (links) REM-Aufnahme einer dunklen Stelle in FeSi bei 1310-facher Vergrößerung. (rechts) EDX-Aufnahme dieser Stelle in der FeSi-Probe, die C-Verunreinigungen aufzeigt. . . . .	54
5.3. B20 Struktur . . . . .	55
5.4. Auslenkungsvektoren der verschiedenen Schwingungsmoden in FeSi. In grau bzw. blau sind Eisen bzw. Silizium dargestellt. In schwarz sind die Auslenkungsvektoren der jeweiligen Schwingungen gezeigt. Die Orientierung der Struktur wurde so gewählt, dass die Schwingungen am deutlichsten zu erkennen sind. Zu allen Schwingungsmoden ist die berechnete Phononenenergie angegeben [147]. . . . .	57
5.5. Raman-Messungen an FeSi in xx- und xy-Konfiguration [6]. Alle 9 Raman-aktiven Moden werden beobachtet. . . . .	58
5.6. Raman-Spektren von FeSi bei Temperaturen von 300 K bis 5 K. . .	59
5.7. Temperaturabhängigkeit der Raman-Verschiebung von der E-Mode in FeSi. Die durchgezogene Linie ist ein Fit nach Gleichung 5.3 mit einem Grüneisen-Parameter von $\gamma = 2,52$ . . . . .	60
5.8. Fit der Temperaturabhängigkeit der Raman-Verschiebung der E-Mode in FeSi für den halbleitenden Bereich. Es ergibt sich ein Grüneisen-Parameter $\gamma = 5,1$ . . . . .	61
5.9. Raman-Spektren von FeSi bei Drücken von bis zu 15 GPa. Die Messungen mit sinkendem Druck sind mit Sternchen gekennzeichnet. . .	63
5.10. Druckabhängigkeit des Grüneisen-Parameters in FeSi. . . . .	64
5.11. Relative Gesamtenergie von FeSi für verschiedene Symmetrien nach [61]. . . . .	66
5.12. Raman-Spektren von FeSi bis zu einem Druck von 34 GPa. . . . .	68
5.13. Raman-Verschiebung der nieder-energetischen E-mode von FeSi bei Drücken von bis zu 34 GPa. Zum Vergleich die mit einer DFT-Methode berechneten Frequenzen [147]. . . . .	69
5.14. Raman-Verschiebung der hoch-energetischen E- und T-Mode von FeSi bei Drücken von bis zu 34 GPa. . . . .	70
6.1. Mikroskop-Bild von $\text{SmFeAsO}_{0,8}\text{F}_{0,2}$ . . . . .	74
6.2. Struktur von $\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ . . . . .	75
6.3. Polarisationsabhängige Raman-Messungen an $\text{SmFeAsO}_{0,8}\text{F}_{0,2}$ . . .	76
6.4. Magnetisches Moment von $\text{SmFeAsO}_{0,8}\text{F}_{0,2}$ in Abhängigkeit von der Temperatur. . . . .	78

6.5. Raman-Messungen an $\text{SmFeAsO}_{0,8}\text{F}_{0,2}$ von Raumtemperatur bis 5 K.	79
6.6. Raman-Verschiebung von $\text{SmFeAsO}_{0,8}\text{F}_{0,2}$ in Abhängigkeit von der Temperatur. . . . .	80
6.7. Volle Halbwertsbreite der Phononen von $\text{SmFeAsO}_{0,8}\text{F}_{0,2}$ . . . . .	82
6.8. Mikroskopiebild von $\text{EuFe}_2\text{As}_2$ . . . . .	84
6.9. $\text{ThCr}_2\text{Si}_2$ -Struktur. . . . .	85
6.10. Orthorhombische Struktur von $\text{EuFe}_2\text{As}_2$ bei tiefen Temperaturen. .	87
6.11. Polarisationsabhängige Raman-Messungen an $\text{EuFe}_2\text{As}_2$ . Die Messungen wurden bei Raumtemperatur durchgeführt. . . . .	89
6.12. Winkelabhängige Intensität der $B_{1g}$ -Mode in $\text{EuFe}_2\text{As}_2$ . . . . .	90
6.13. Molare und Inverse Suszeptibilität von $\text{EuFe}_2\text{As}_2$ . . . . .	91
6.14. Temperatur aufgelöste Raman-Messungen an $\text{EuFe}_2\text{As}_2$ . . . . .	93
6.15. Raman-Verschiebung der $B_{1g}$ -Mode in $\text{EuFe}_2\text{As}_2$ in Abhängigkeit der Temperatur. . . . .	94
6.16. Linienbreite (FWHM) der $B_{1g}$ -Mode von $\text{EuFe}_2\text{As}_2$ in Abhängigkeit von der Temperatur. . . . .	95
A.1. Anwendung der Symmetrieoperation $C_3$ auf ein Dreieck. . . . .	102
A.2. Die Schwingungen eines Quadrats mit der Symmetrie $D_{4h}$ . . . . .	107



# Tabellenverzeichnis

4.1. Spektrales Auflösungsvermögen des Raman-Spektrometers LabRam HR800. . . . .	35
6.1. Besetzung der Wyckoff-Positionen in $\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ [168] und die dazugehörigen Phononen-Moden am $\Gamma$ -Punkt . . . . .	74
6.2. Zuordnung der Schwingungen aus Abb. 6.3 zu den Moden aus Tab. 6.1. Zum Vergleich sind die Frequenzen der Ausgangsverbindung $\text{SmFeAsO}$ aus [168] aufgeführt. . . . .	77
6.3. Wyckoff-Positionen der Atome in $\text{EuFe}_2\text{As}_2$ für Raumtemperaturphase mit der Raumgruppe $I4/\text{mmm}$ . . . . .	84
6.4. Auslenkungen der Atome für die Phononen-Moden in $\text{EuFe}_2\text{As}_2$ mit der Raumgruppe $I4/\text{mmm}$ . . . . .	86
6.5. Wyckoff-Positionen der Atome in $\text{EuFe}_2\text{As}_2$ bei tiefen Temperaturen	87
A.1. Symmetrieelemente in der Schönflies- und der Internationalen Notation	102
A.2. Schönflies-Notation für verschiedene Punktgruppen. . . . .	103
A.3. Wyckoff-Positionen in der Raumgruppe $\text{Pm}$ . . . . .	105
B.1. Bravais-Gitter und hochsymmetrische Kristallrichtungen . . . . .	111
C.1. Charaktertafeln für die Punktgruppe $T$ . . . . .	113
C.2. Charaktertafeln für die Punktgruppe $D_{4h}$ . . . . .	114
C.3. Charaktertafeln für die Punktgruppe $D_{2h}$ . . . . .	114



# Literaturverzeichnis

- [1] K. Kopitzki and P. Herzog. *Einführung in die Festkörperphysik*. Teubner, 2002
- [2] G. Lucazeau. *Effect of pressure and temperature on Raman spectra of solids: anharmonicity*. Journal of Raman Spectroscopy **34**(7-8), 478 (2003)
- [3] J. Menéndez and M. Cardona. *Temperature dependence of the first-order Raman scattering by phonons in Si, Ge, and  $\alpha$ -Sn: Anharmonic effects*. Phys. Rev. B **29**(4), 2051 (1984)
- [4] Y. Kamihara, T. Watanabe, M. Hirano, and H. Hosono. *Iron-Based Layered Superconductor  $\text{LaO}_{1-x}\text{F}_x\text{FeAs}$  ( $x = 0.05-0.12$ ) with  $T_c = 26$  K*. Journal of the American Chemical Society **130**(11), 3296 (2008)
- [5] R. Zhi-An, L. Wei, Y. Jie, Y. Wei, S. Xiao-Li, Zheng-Cai, C. Guang-Can, D. Xiao-Li, S. Li-Ling, Z. Fang, and Z. Zhong-Xian. *Superconductivity at 55 K in Iron-Based F-Doped Layered Quaternary Compound  $\text{SmO}_{1-x}\text{F}_x\text{FeAs}$* . Chinese Physics Letters **25**(6), 2215 (2008)
- [6] A.-M. Racu, D. Menzel, J. Schoenes, and K. Doll. *Crystallographic disorder and electron-phonon coupling in  $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Si}$  single crystals: Raman spectroscopy study*. Phys. Rev. B **76**(11), 115103 (2007)
- [7] L. Boeri, O. V. Dolgov, and A. A. Golubov. *Is  $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$  an Electron-Phonon Superconductor?* Phys. Rev. Lett. **101**(2), 026403 (2008)
- [8] L. Boeri, M. Calandra, I. I. Mazin, O. V. Dolgov, and F. Mauri. *Effects of magnetism and doping on the electron-phonon coupling in  $\text{BaFe}_2\text{As}_2$* . Phys. Rev. B **82**, 020506 (2010)
- [9] K.-Y. Choi, P. Lemmens, I. Eremin, G. Zwicknagl, H. Berger, G. L. Sun, D. L. Sun, and C. T. Lin. *Self-energy effects and electron-phonon coupling in Fe-As superconductors*. J. Phys.: Condens. Matter **22**(11), 115802 (2010)
- [10] H. Kuzmany. *Solid State-Spectroscopy*. Springer, Deutschland, 1998
- [11] A. M. Racu. *Micro-Raman spectroscopy study of ordering phenomena in  $\text{YH}_x$  thin films and in  $\text{CuTe}_2\text{O}_5$  single crystals*. Cuvillier Verlag Göttingen, 2005
- [12] H. Kierey. *Ramaneffekt und Struktur von dünnen epitaktischen  $\text{YH}_x$ -Schichten*. Der andere Verlag, Deutschland, 2001

- [13] J.-a. Xu and H.-k. Mao. *Moissanite: A Window for High-Pressure Experiments*. Science **290**(5492), 783 (2000)
- [14] Wilfried B. Holzapfel and Neil S. Isaacs (Eds.). *High-pressure techniques in chemistry and physics*. Oxford University Press, 1997
- [15] A. Jayaraman. *Ultrahigh pressures*. Review of Scientific Instruments **57**(6), 1013 (1986)
- [16] A. Jayaraman. *Diamond anvil cell and high pressure physical investigations*. Reviews of Modern Physics **55**(1), 65 (1983)
- [17] N. S. Vidhyadhiraja, V. E. Smith, D. E. Logan, and H. R. Krishnamurthy. *Dynamics and transport properties of Kondo insulators*. Journal of Physics: Condensed Matter **15**(24), 4045 (2003)
- [18] P. Nyhus, S. L. Cooper, and Z. Fisk. *Electronic Raman scattering across the unconventional charge gap in FeSi*. Phys. Rev. B **51**, 15626 (1995)
- [19] R. Wolfe, J. H. Wernick, and S. E. Haszko. *Thermoelectric Properties of FeSi*. Phys. Lett. **19**, 449 (1965)
- [20] D. Menzel. *Die Bedeutung von Korrelationen für die elektronische Struktur des Systems  $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Si}$* . Habilitationsschrift (2009)
- [21] V. Jaccarino, G. K. Wertheim, J. H. Wernick, and L. R. Walker. *Paramagnetic Excited State of FeSi*. Phys. Rev. **160**, 476 (1967)
- [22] Y. Takahashi. *Theory of magnetization process of FeSi*. J. Phys.: Condens. Matter **10**, L671 (1998)
- [23] G. Shirane, J. E. Fischer, Y. Endoh, and K. Tajima. *Temperature-induced magnetism in FeSi*. Phys. Rev. Lett. **59**(3), 351 (1987)
- [24] T. E. Mason, G. Aeppli, A. P. Ramirez, K. N. Clausen, C. Broholm, N. Stücheli, E. Bucher, and T. T. M. Palstra. *Spin gap and antiferromagnetic correlations in the Kondo insulator CeNiSn*. Phys. Rev. Lett. **69**(3), 490 (1992)
- [25] Z. Schlesinger, Z. Fisk, H.-T. Zhang, and M. B. Maple. *Unconventional charge gap formation in FeSi*. Phys. Rev. Lett. **71**, 1748 (1993)
- [26] H. Ohta, S. ichi Kimura, E. Kulatov, S. V. Halilov, T. Nanba, M. Motokawa, M. Sato, and K. Nagasaka. *Optical Measurements and Band Calculations of FeSi*. Journal of the Physical Society of Japan **63**(11), 4206 (1994)
- [27] L. F. Mattheiss and D. R. Hamann. *Band structure and semiconducting properties of FeSi*. Phys. Rev. B **47**, 13114 (1993)



- [28] T. Jarlborg. *Electronic structure and properties of pure and doped  $\epsilon$ -FeSi from ab initio local-density theory*. Phys. Rev. B **59**(23), 15002 (1999)
- [29] D. Mandrus, J. L. Sarrao, A. Migliori, J. D. Thompson, and Z. Fisk. *Thermodynamics of FeSi*. Phys. Rev. B **51**(8), 4763 (1995)
- [30] C. Fu, M. P. C. M. Krijn, and S. Doniach. *Electronic structure and optical properties of FeSi, a strongly correlated insulator*. Phys. Rev. B **49**(3), 2219 (1994)
- [31] D. Zur, D. Menzel, I. Jursic, J. Schoenes, L. Patthey, M. Neef, K. Doll, and G. Zwicknagl. *Absence of Kondo resonance in high-resolution photoemission spectra of monocrystalline  $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Si}$* . Phys. Rev. B **75**, 165103 (2007)
- [32] M. Klein, D. Menzel, K. Doll, M. Neef, D. Zur, I. Jursic, J. Schoenes, and F. Reinert. *Photoemission spectroscopy across the semiconductor-to-metal transition in FeSi*. New Journal of Physics **11**(2), 023026 (2009)
- [33] M. Klein, D. Zur, D. Menzel, J. Schoenes, K. Doll, J. Röder, and F. Reinert. *Evidence for Itineracy in the Anticipated Kondo-Insulator FeSi: A Quantitative Determination of the Band Renormalization*. Phys. Rev. Lett. **101**, 046406 (2008)
- [34] D. Menzel, P. Popovich, N. N. Kovaleva, J. Schoenes, K. Doll, and A. V. Boris. *Electron-phonon interaction and spectral weight transfer in  $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Si}$* . Phys. Rev. B **79**(16), 165111 (2009)
- [35] Y. Kamihara, H. Hiramatsu, M. Hirano, R. Kawamura, H. Yanagi, T. Kamiya, and H. Hosono. *Iron-Based Layered Superconductor:  $\text{LaOFeP}$* . Journal of the American Chemical Society **128**(31), 10012 (2006)
- [36] C. Krellner, N. Caroca-Canales, A. Jesche, H. Rosner, A. Ormeci, and C. Geibel. *Magnetic and structural transitions in layered iron arsenide systems:  $\text{AFe}_2\text{As}_2$  versus  $\text{RFeAsO}$* . Phys. Rev. B **78**(10), 100504 (2008)
- [37] K. Hashimoto, T. Shibauchi, T. Kato, K. Ikada, R. Okazaki, H. Shishido, M. Ishikado, H. Kito, A. Iyo, H. Eisaki, S. Shamoto, and Y. Matsuda. *Microwave Penetration Depth and Quasiparticle Conductivity of  $\text{PrFeAsO}_{1-y}$  Single Crystals: Evidence for a Full-Gap Superconductor*. Phys. Rev. Lett. **102**(1), 017002 (2009)
- [38] H.-H. Wen, G. Mu, L. Fang, H. Yang, and X. Zhu. *Superconductivity at 25 K in hole-doped  $(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{OFeAs}$* . EPL (Europhysics Letters) **82**(1), 17009 (2008)
- [39] H. Ohta, C. Michioka, A. Matsuo, K. Kindo, and K. Yoshimura. *Magnetic study of  $\text{SmCoAsO}$  showing a ferromagnetic-antiferromagnetic transition*. Phys. Rev. B **82**(5), 054421 (2010)

- [40] M. Rahlenbeck, G. L. Sun, D. L. Sun, C. T. Lin, B. Keimer, and C. Ulrich. *Phonon anomalies in pure and underdoped  $R_{1-x}K_xFe_2As_2$  ( $R = Ba, Sr$ ) investigated by Raman light scattering*. Phys. Rev. B **80**(6), 064509 (2009)
- [41] A. P. Litvinchuk, V. G. Hadjiev, M. N. Iliev, B. Lv, A. M. Guloy, and C. W. Chu. *Raman-scattering study of  $KxSr_{1-x}Fe_2As_2$  ( $x = 0.0, 0.4$ )*. Phys. Rev. B **78**(6), 060503 (2008)
- [42] M. Rotter, M. Tegel, and D. Johrendt. *Superconductivity at 38 K in the Iron Arsenide  $(Ba_{1-x}K_x)Fe_2As_2$* . Phys. Rev. Lett. **101**(10), 107006 (2008)
- [43] G. F. Chen, Z. Li, G. Li, W. Z. Hu, J. Dong, X. D. Zhang, P. Zheng, N. L. Wang, and J. L. Luo. *Superconductivity in hole-doped  $(Sr_{1-x}K_x)Fe_2As_2$* . Chinese Physics Letters **25**, 3403 (2008)
- [44] N. D. Zhigadlo, S. Katrych, Z. Bukowski, S. Weyeneth, R. Puzniak, and J. Karpinski. *Single crystals of superconducting  $SmFeAsO_{1-x}F_y$  grown at high pressure*. Journal of Physics: Condensed Matter **20**(34), 342202 (2008)
- [45] X. Wang, Q. Liu, Y. Lv, W. Gao, L. Yang, R. Yu, F. Li, and C. Jin. *The superconductivity at 18 K in LiFeAs system*. Solid State Communications **148**(11-12), 538 (2008)
- [46] Y. Xiao, Y. Su, M. Meven, R. Mittal, C. M. N. Kumar, T. Chatterji, S. Price, J. Persson, N. Kumar, S. K. Dhar, A. Thamizhavel, and T. Brueckel. *Magnetic structure of  $EuFe_2As_2$  determined by single-crystal neutron diffraction*. Phys. Rev. B **80**(17), 174424 (2009)
- [47] I. I. Mazin, D. J. Singh, M. D. Johannes, and M. H. Du. *Unconventional Superconductivity with a Sign Reversal in the Order Parameter of  $LaFeAsO_{1-x}F_x$* . Phys. Rev. Lett. **101**(5), 057003 (2008)
- [48] Z. Ren, Z. Zhu, S. Jiang, X. Xu, Q. Tao, C. Wang, C. Feng, G. Cao, and Z. Xu. *Antiferromagnetic transition in  $EuFe_2As_2$  : A possible parent compound for superconductors*. Phys. Rev. B **78**(5), 052501 (2008)
- [49] Z. Ren, Q. Tao, S. Jiang, C. Feng, C. Wang, J. Dai, G. Cao, and Z. Xu. *Superconductivity Induced by Phosphorus Doping and Its Coexistence with Ferromagnetism in  $EuFe_2(As_{0.7}P_{0.3})_2$* . Phys. Rev. Lett. **102**(13), 137002 (2009)
- [50] H. Watanabe, H. Yamamoto, and K. Ito. *Neutron Diffraction Study of the Intermetallic Compound FeSi*. J. Phys. Soc. Jpn. **18**, 995 (1963)
- [51] G. K. Wertheim, V. Jaccarino, J. H. Wernick, J. A. Seitchik, H. J. Williams, and R. C. Sherwood. *Unusual electronic properties of FeSi*. Phys. Lett. **18**, 89 (1965)

- [52] M. A. Chernikov, E. Felder, S. Paschen, A. D. Bianchi, H. R. Ott, J. L. Sarrao, D. Mandrus, and Z. Fisk. *Low-temperature magnetic and thermodynamic properties of  $Fe_{1-x}Co_xSi$* . Physica B **230-232**, 790 (1997)
- [53] L. Degiorgi, M. B. Hunt, H. R. Ott, M. Dressel, B. J. Feenstra, G. Grüner, Z. Fisk, and P. Canfield. *Optical evidence of Anderson-Mott localization in  $FeSi$* . Europhys. Lett. **28**, 341 (1994)
- [54] G. Aeppli and Z. Fisk. *Kondo-Insulators*. Comments Cond. Mat. Phys. **16**, 155 (1992)
- [55] J. Kuneš and V. I. Anisimov. *Temperature-dependent correlations in covalent insulators: Dynamical mean-field approximation*. Phys. Rev. B **78**, 033109 (2008)
- [56] Y. Takahashi and T. Moriya. *A Theory of Nearly Ferromagnetic Semiconductors*. Journal of the Physical Society of Japan **46**(5), 1451 (1979)
- [57] T. Moriya. *Spin Fluctuations in Itinerant Electron Magnetism*. Springer, Berlin, 1985
- [58] Y. Takahashi. *On the Origin of the Curie-Weiss Law of the Magnetic Susceptibility in Itinerant Electron Ferromagnetism*. Journal of the Physical Society of Japan **55**(10), 3553 (1986)
- [59] Y. Takahashi, M. Tano, and T. Moriya. *Temperature-induced local moments in  $FeSi$  and  $CoS_2$* . J. Magn. Magn. Mater. **31-34**, 329 (1983)
- [60] S. N. Evangelou and D. M. Edwards. *Temperature-induced local moments in  $MnSi$  and  $FeSi$* . J. Phys. C: Solid State Phys. **16**, 2121 (1983)
- [61] E. G. Moroni, W. Wolf, J. Hafner, and R. Podloucky. *Cohesive, structural, and electronic properties of  $Fe-Si$  compounds*. Phys. Rev. B **59**(20), 12860 (1999)
- [62] A. I. Al-Sharif, M. Abu-Jafar, and A. Qteish. *Structural and electronic structure properties of  $FeSi$ : the driving force behind the stability of the B20 phase*. Journal of Physics: Condensed Matter **13**(12), 2807 (2001)
- [63] V. I. Anisimov, S. Y. Ezhov, I. S. Elfimov, I. V. Solovyev, and T. M. Rice. *Singlet Semiconductor to Ferromagnetic Metal Transition in  $FeSi$* . Phys. Rev. Lett. **76**, 1735 (1996)
- [64] M. Neef, K. Doll, and G. Zwicknagl. *Structural, electronic, and magnetic properties of  $FeSi$  hybrid functionals and non-local exchange*. J. Phys.: Condens. Matter **18**, 7437 (2006)

- [65] M. Neef. *Magnetismus und Metall-Isolator-Übergang in FeSi und FeGe: Ab-initio-Untersuchungen der elektronischen Struktur*. Ph.D. thesis, TU Braunschweig (2006)
- [66] Z. Fisk, J. L. Sarrao, J. D. Thompson, D. Mandrus, M. F. Hundley, A. Miglori, B. Bucher, Z. Schlesinger, G. Aeppli, E. Bucher, J. F. DiTusa, C. S. Oglesby, H.-R. Ott, P. C. Canfield, and S. E. Brown. *Kondo insulators*. Physica B **206-207**, 798 (1995)
- [67] P. Nyhus, S. L. Cooper, Z. Fisk, and J. Sarrao. *Low-energy excitations of the correlation-gap insulator SmB<sub>6</sub>: A light-scattering study*. Phys. Rev. B **55**(18), 12488 (1997)
- [68] C. M. Varma. *Aspects of strongly correlated insulators*. Phys. Rev. B **50**(14), 9952 (1994)
- [69] C. M. Varma and Y. Yafet. *Magnetic susceptibility of mixed-valence rare-earth compounds*. Phys. Rev. B **13**, 2950 (1975)
- [70] E. Zirngiebl, S. Blumenröder, R. Mock, and G. Güntherodt. *Relation of phonon anomalies to charge fluctuation rates in intermediate valence compounds*. Journal of Magnetism and Magnetic Materials **54-57**(Part 1), 359 (1986)
- [71] M. Cardona and G. Güntherodt (Eds.). *Light Scattering in Solids 6*. Topics in Applied Physics. Springer Verlag, Berlin, 1983
- [72] T. Jarlborg. *Low-temperature properties of  $\epsilon$ -FeSi from ab initio band theory*. Phys. Rev. B **51**, 11106 (1995)
- [73] G. E. Grechnev, T. Jarlborg, A. S. Panfilov, and M. Peter. *The effect of pressure on the electronic structure and magnetic susceptibility of  $\epsilon$ -FeSi*. Solid State Commun. **91**, 835 (1994)
- [74] A. Lacerca, H. Zhang, P. C. Canfield, M. F. Hundley, Z. Fisk, J. D. Thompson, C. L. Seaman, M. B. Maple, and G. Aeppli. *Narrow-gap signature of Fe<sub>x</sub>Co<sub>1-x</sub>Si single crystals*. Physica B **186-188**, 1043 (1993)
- [75] B. C. Sales, E. C. Jones, B. C. Chakoumakos, and J. A. Fernandez-Baca. *Magnetic, transport, and structural properties of Fe<sub>1-x</sub>Ir<sub>x</sub>Si*. Phys. Rev. B **50**, 8207 (1994)
- [76] M. Mihalik, M. Timko, P. Samuely, N. Tomašovičova-Hudáková, P. Szabó, and A. A. Menovsky. *Magnetic properties and gap formation in FeSi*. J. Magn. Magn. Mater. **157-158**, 637 (1996)
- [77] P. Samuely, P. Szabo, M. Mihalik, N. Mudakova, and A. A. Menovsky. *Gap formation in Kondo insulator FeSi: Point contact spectroscopy*. Physica B **218**, 185 (1996)

- [78] E. Bauer, S. Bocelli, R. Hauser, F. Marabelli, and R. Spolenak. *Stoichiometric effects on the optical spectra and pressure response of  $Fe_{1-x}Mn_xSi$* . Physica B **230-232**, 794 (1997)
- [79] R. Pelzer, L. Naber, A. Galatanu, H. Sassik, and E. Bauer. *Pressure response of  $Fe_{1-x}Si_{1+x}$ ,  $-0.003 \leq x \leq 0.025$* . J. Magn. Magn. Mater. **226-230**, 227 (2001)
- [80] P. Schlottmann. *Impurity bands in Kondo insulators*. Phys. Rev. B **46**, 998 (1992)
- [81] P. Schlottmann. *Effects of doping in Kondo insulators*. J. Appl. Phys. **75**, 7044 (1994)
- [82] P. Schlottmann and C. S. Hellberg. *Metal-insulator transition in dirty Kondo insulators*. J. Appl. Phys. **79**, 6414 (1996)
- [83] X.-h. Xu, Z.-z. Li, and M.-w. Xiao. *Effect of pressure on Kondo insulators*. Phys. Rev. B **54**(18), 12993 (1996)
- [84] J. Karpinski, N. Zhigadlo, S. Katrych, Z. Bukowski, P. Moll, S. Weyeneth, H. Keller, R. Puzniak, M. Tortello, D. Daghero, R. Gonnelli, I. Maggio-Aprile, Y. Fasano, Ø. Fischer, K. Rogacki, and B. Batlogg. *Single crystals of  $LnFeAsO_{1-x}F_x$  ( $Ln = La, Pr, Nd, Sm, Gd$ ) and  $Ba_{1-x}R_xFe_2As_2$ : Growth, structure and superconducting properties*. Physica C: Superconductivity **469**(9-12), 370 (2009)
- [85] S. V. Borisenko, V. B. Zabolotnyy, D. V. Evtushinsky, T. K. Kim, I. V. Morozov, A. N. Yaresko, A. A. Kordyuk, G. Behr, A. Vasiliev, R. Follath, and B. Büchner. *Superconductivity without Nesting in  $LiFeAs$* . Phys. Rev. Lett. **105**(6), 067002 (2010)
- [86] G. A. Ummarino, M. Tortello, D. Daghero, and R. S. Gonnelli. *Three-band  $s \pm$  Eliashberg theory and the superconducting gaps of iron pnictides*. Phys. Rev. B **80**(17), 172503 (2009)
- [87] W.-Q. Chen, F. Ma, Z.-Y. Lu, and F.-C. Zhang.  *$\pi$  Junction to Probe Antiphase  $s$ -Wave Pairing in Iron Pnictide Superconductors*. Phys. Rev. Lett. **103**(20), 207001 (2009)
- [88] F. Ma and Z.-Y. Lu. *Iron-based layered compound  $LaFeAsO$  is an antiferromagnetic semimetal*. Phys. Rev. B **78**(3), 033111 (2008)
- [89] R. H. Liu, G. Wu, T. Wu, D. F. Fang, H. Chen, S. Y. Li, K. Liu, Y. L. Xie, X. F. Wang, R. L. Yang, L. Ding, C. He, D. L. Feng, and X. H. Chen. *Anomalous Transport Properties and Phase Diagram of the  $FeAs$ -Based  $SmFeAsO_{1-x}F_x$  Superconductors*. Phys. Rev. Lett. **101**(8), 087001 (2008)

- [90] S. Margadonna, Y. Takabayashi, M. T. McDonald, M. Brunelli, G. Wu, R. H. Liu, X. H. Chen, and K. Prassides. *Crystal structure and phase transitions across the metal-superconductor boundary in the  $\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$  ( $0 \leq x \leq 0.20$ ) family*. Phys. Rev. B **79**(1), 014503 (2009)
- [91] B. Huang, J. Yang, J. Tang, J. Liao, Y. Yang, N. Liu, G. Mu, T. Hu, X. Shen, and D. Feng. *Superconductivity induced by U doping in the  $\text{SmFeAsO}$  system*. Phys. Rev. B **87**, 060501 (2013)
- [92] J. Yang, Z.-C. Li, W. Lu, W. Yi, X.-L. Shen, Z.-A. Ren, G.-C. Che, X.-L. Dong, L.-L. Sun, F. Zhou, and Z.-X. Zhao. *Superconductivity at 53.5 K in  $\text{GdFeAsO}_{1-\delta}$* . Superconductor Science and Technology **21**(8), 082001 (2008)
- [93] Y. A. Izyumov and E. Z. Kurmaev. *FeAs systems: a new class of high-temperature superconductors*. Uspekhi Fizicheskikh Nauk **178**(12), 1307 (2008)
- [94] A. S. Sefat, A. Huq, M. A. McGuire, R. Jin, B. C. Sales, D. Mandrus, L. M. D. Cranswick, P. W. Stephens, and K. H. Stone. *Superconductivity in  $\text{LaFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{AsO}$* . Phys. Rev. B **78**(10), 104505 (2008)
- [95] T. Sato, S. Souma, K. Nakayama, K. Terashima, K. Sugawara, T. Takahashi, Y. Kamihara, M. Hirano, and H. Hosono. *Superconducting Gap and Pseudogap in Iron-Based Layered Superconductor  $\text{La}(\text{O}_{1-x}\text{F}_x)\text{FeAs}$* . Journal of the Physical Society of Japan **77**(6), 063708 (2008)
- [96] H.-J. Grafe, D. Paar, G. Lang, N. J. Curro, G. Behr, J. Werner, J. Hamann-Borrero, C. Hess, N. Leps, R. Klingeler, and B. Büchner.  *$^{75}\text{As}$  NMR Studies of Superconducting  $\text{LaFeAsO}_{0.9}\text{F}_{0.1}$* . Phys. Rev. Lett. **101**(4), 047003 (2008)
- [97] M. Gang, Z. Xi-Yu, F. Lei, S. Lei, R. Cong, and W. Hai-Hu. *Nodal Gap in Fe-Based Layered Superconductor  $\text{LaO}_{0.9}\text{F}_{0.1-\delta}\text{FeAs}$  Probed by Specific Heat Measurements*. Chinese Physics Letters **25**(6), 2221 (2008)
- [98] P. Richard, T. Sato, K. Nakayama, S. Souma, T. Takahashi, Y.-M. Xu, G. F. Chen, J. L. Luo, N. L. Wang, and H. Ding. *Angle-Resolved Photoemission Spectroscopy of the Fe-Based  $\text{Ba}_{0.6}\text{K}_{0.4}\text{Fe}_2\text{As}_2$  High Temperature Superconductor: Evidence for an Orbital Selective Electron-Mode Coupling*. Phys. Rev. Lett. **102**(4), 047003 (2009)
- [99] T. Y. Chen, Z. Tesanovic, R. H. Liu, X. H. Chen, and C. L. Chien. *A BCS-like gap in the superconductor  $\text{SmFeAsO}_{0.85}\text{F}_{0.15}$* . Nature **453** (2008)
- [100] A. V. Chubukov, I. Eremin, and M. M. Korshunov. *Theory of Raman response of a superconductor with extended s-wave symmetry: Application to the iron pnictides*. Phys. Rev. B **79**(22), 220501 (2009)

- [101] Y. Bang, H.-Y. Choi, and H. Won. *Impurity effects on the  $\pm s$ -wave state of the iron-based superconductors*. Phys. Rev. B **79**(5), 054529 (2009)
- [102] A. Chubukov. *Pairing Mechanism in Fe-Based Superconductors*. Annual Review of Condensed Matter Physics **3**(1), 57 (2012)
- [103] Q. Si and E. Abrahams. *Strong Correlations and Magnetic Frustration in the High  $T_c$  Iron Pnictides*. Phys. Rev. Lett. **101**(7), 076401 (2008)
- [104] R. Arita and H. Ikeda. *Is Fermi-Surface Nesting the Origin of Superconductivity in Iron Pnictides?: A Fluctuation-Exchange-Approximation Study*. Journal of the Physical Society of Japan **78**(11), 113707 (2009)
- [105] J. D. Axe and G. Shirane. *Influence of the Superconducting Energy Gap on Phonon Linewidths in  $Nb_3Sn$* . Phys. Rev. Lett. **30**(6), 214 (1973)
- [106] C. V. Raman. *A new radiation*. Ind. J. Phys **2**, 387 (1928)
- [107] C. V. Raman. *A new type of secondary radiation*. Nature **121**, 501 (1928)
- [108] C. V. Raman. *A change of wave-length in light scattering*. Nature **121**, 619 (1928)
- [109] M. Cardona and G. Güntherodt (Eds.). *Light Scattering in Solids 1. Topics in Applied Physics*. Springer Verlag, Berlin, 1983
- [110] H. Poulet and J. P. Martin. *Vibrational Spectra and Symmetry of Crystals*. Godron and Breach, New York, 1976
- [111] M. Balkanski (Ed.). *Light Scattering in Solids*. Flammarion, Paris, 1971
- [112] C. E. Weir, E. R. Lippincott, A. van Valkenburg, and E. N. Bunting. *Infrared Studies in the 1-to 15-Micron Region to 30,000 Atmospheres*. J. Res. Natl. Bur. Stand. **63A**, 55 (1959)
- [113] G. J. Piermarini and C. E. Weir. *A Diamond Cell for X-ray Diffraction Studies at High Pressures*. J. Res. Natl. Bur. Stand. **66A**, 325 (1962)
- [114] R. Forman, G. Piermarini, J. Barnett, and S. Block. *Pressure Measurement Made by the Utilization of Ruby Sharp-Line Luminescence*. Science **176**, 284 (1972)
- [115] B. A. Weinstein and G. J. Piermarini. *Raman Scattering and Phonon Dispersion in Si and GaP at Very High Pressure*. Phys. Rev. B **12**, 1172 (1975)
- [116] D. J. Dunstan and I. L. Spain. *The technique of diamond-anvil pressure cells: I. Principles, design and construction*. J. Phys. E.: Sci. Instruments **22**, 913 (1989)

- [117] S. Raymond, D. Jaccard, H. Wilhelm, and R. Cerny. *Transport evidence for pressure-induced superconductivity in CePd<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>*. Solid State Communications **112**(11), 617 (1999)
- [118] W. Bergmann. *Werkstofftechnik 1*. Hanser, 2008
- [119] D. M. Adams and A. C. Shaw. *A computer-aided design study of the behaviour of diamond anvils under stress*. J. Phys. D **15**, 1609 (1982)
- [120] P. T. T. Wong and D. D. Klug. *Reevaluation of Type I Diamonds for Infrared and Raman Spectroscopy in High-Pressure Diamond Anvil Cells*. Applied Spectroscopy **37**(3), 284 (1983)
- [121] V. Valkenburg (Ed.). *Conf. Int. sur les Hautes Pressions*. 1965
- [122] J. M. Besson and J. P. Pinceaux. *Melting of Helium at Room Temperature and High Pressure*. Science **206**, 1073 (1979)
- [123] G. J. Piermarini, S. Block, and J. D. Barnett. *Hydrostatic limits in liquids and solids to 100 kbar*. Journal of Appl. Phys. **44**, 5377 (1973)
- [124] A-M. Cumberlidge, P. L. Alireza, and G. G. Lonzarich. *Moissanite Anvils Cells suitable to make Resistivity and Magnetic Susceptibility Measurements: A Study of Pressure Media*. M. M. Abd-Elmeguid (Ed.), *Physics of Solids Under High Pressure Using Nuclear Probes*, vol. 15. J. Phys.: Condens. Matter, 2004
- [125] K. Yokogawa, K. Murata, H. Yoshino, and S. Aoyama. *Solidification of High-Pressure Medium Daphne 7373*. Jpn. J. Appl. Phys. **46**, 3636 (2007)
- [126] K. Murata, H. Yoshino, H. O. Yadav, Y. Honda, and N. Shirakawa. *Pt resistor thermometry and pressure calibration in a clamped pressure cell with the medium, Daphne 7373*. Review of Scientific Instruments **68**, 2490 (1997)
- [127] N. Aso, T. Fujiwara, Y. Uwatoko, H. Miyano, and H. Yoshizawa. *Development of a hybrid CuBe/NiCrAl clamp-type high pressure cell for neutron diffraction*. J. Phys. Soc. Jpn. **76**, 228 (2007)
- [128] D. M. Adams. *Diacell OmniDAC/OmniDAC-LT User Guide* (2006)
- [129] P. M. Bell and H. K. Mao. *Carnegie Inst. Washington Yearbook*, vol. 80, p. 404. Carnegie Inst. Washington, 1981
- [130] H. K. Mao and P. M. Bell. *Carnegie Inst. Washington Yearbook*, vol. 78, p. 663. Carnegie Inst. Washington, 1978
- [131] D. J. Dunstan. *Theory of the gasket in diamond anvil high-pressure cells*. Rev. Sci. Instrum. **60**(12), 3789 (1989)



- [132] I. L. Spain and D. J. Dunstan. *The technique of diamond-anvil pressure cells: II. Operation and use*. J. Phys. E.: Sci. Instruments **22**, 923 (1989)
- [133] P. Bridgman. *The Physics of High Pressure*. London: Bell, 1952
- [134] W. Schroeder and D. A. Webster. J. Appl. Mech (1949). **16** 289
- [135] K. Syassen. priv. comm.
- [136] G. J. Piermarini, S. Block, J. D. Barnett, and R. A. Forman. *Calibration of the pressure dependence of the  $R_1$  ruby fluorescence line to 195 kbar*. Journal of Applied Physics **46**(6), 2774 (1975)
- [137] H. K. Mao, P. M. Bell, J. W. Shaner, and D. J. Steinberg. *Specific volume measurements of Cu, Mo, Pd, and Ag and calibration of the ruby  $R_1$  fluorescence pressure gauge from 0.06 to 1 Mbar*. Journal of Applied Physics **49**(6), 3276 (1978)
- [138] W. B. Holzapfel. *Refinement of the ruby luminescence pressure scale*. J. Appl. Phys. **93**(3), 1813 (2003)
- [139] O. H. Nielsen. *Optical phonons and elasticity of diamond at megabar stresses*. Phys. Rev. B **34**, 5808 (1986)
- [140] K. Breuer, S. Messerli, D. Purdie, M. Garnier, M. Hengsberger, Y. Baer, and M. Mihalik. *Observation of a gap opening in FeSi with photoelectron spectroscopy*. Phys. Rev. B **56**, R7061 (1997)
- [141] J. Czochralski. *Ein neues Verfahren zur Messung der Kristallisationsgeschwindigkeit der Metalle*. Z. Phys. Chemie **92**, 219 (1918)
- [142] O. Kubaschewski. *Iron – Binary Phase Diagrams*. Springer-Verlag, Berlin; Verlag Stahleisen, Düsseldorf, 1982
- [143] S. Paschen, E. Felder, M. A. Chernikov, L. Degiorgi, H. Schwer, H. R. Ott, D. P. Young, J. L. Sarrao, and Z. Fisk. *Low-temperature transport, thermodynamic, and optical properties of FeSi*. Phys. Rev. B **56**, 12916 (1997)
- [144] P. Villars and L. D. Calvert. *Pearson's Handbook of Crystallographic Data for Intermetallic Phases*. ASM International, Metals Park, OH, 1985
- [145] L. Pauling and A. M. Soldate. *The nature of the bonds in the iron silicide, FeSi, and related crystals*. Acta Crystallogr. **1**, 212 (1948)
- [146] E. Kroumova, M. I. Aroyo, J. M. Perez-Mato, A. Kirov, C. Capillas, S. Ivantchev, and H. Wondratschek. *Bilbao Crystallographic Server: Useful Databases and Tools for Phase-Transition Studies*. Phase Transitions: A Multinational Journal **76**(1-2), 155 (2003)

- [147] K. Doll. *priv. comm.*
- [148] J. Jiménez, E. Martín, A. Torres, and J. P. Landesman. *Temperature dependence of the Raman spectrum of  $Al_xGa_{1-x}As$  ternary alloys*. Phys. Rev. B **58**(16), 10463 (1998)
- [149] A. G. Volkov, S. V. Kortov, and A. A. Povzner. *Spin fluctuations and low-temperature peculiarities of thermal expansion of FeSi*. Low Temperature Physics **22**, 875 (1996)
- [150] L. Vocadlo, K. S. Knight, G. D. Price, and I. G. Wood. *Thermal expansion and crystal structure of FeSi between 4 and 1173 K determined by time-of-flight neutron powder diffraction*. Phys. Chem. Minerals **29**, 132 (2002)
- [151] M. Kumarani and N. Dass. *On the Pressure Dependence of Grüneisen Parameter in Solids*. Phys. stat. sol. (b) **133**, 101 (1986)
- [152] O. Delaire, K. Marty, M. B. Stone, P. R. C. Kent, M. S. Lucas, D. L. Abernathy, D. Mandrus, and B. C. Sales. *Phonon softening and metallization of a narrow-gap semiconductor by thermal disorder*. Proceedings of the National Academy of Sciences **108**(12), 4725 (2011)
- [153] A. Lacerda, A. de Visser, P. Haen, P. Lejay, and J. Flouquet. *Thermal properties of heavy-fermion  $CeRu_2Si_2$* . Phys. Rev. B **40**(13), 8759 (1989)
- [154] A. de Visser, J. Franse, A. Lacerda, P. Haen, and J. Flouquet. *Grüneisen parameters of heavy fermion systems*. Physica B: Condensed Matter **163**(1-3), 49 (1990)
- [155] A. B. Kaiser and P. Fulde. *Giant magnetic Grüneisen parameters in nearly ferromagnetic and heavy-fermion systems*. Phys. Rev. B **37**(10), 5357 (1988)
- [156] E. Knittle and Q. Williams. *Static compression of  $\epsilon$ -FeSi and an evaluation of reduced silicon as a deep Earth constituent*. Geophysical Research Letters **22**(4), 445 (1995)
- [157] I. G. Wood, T. D. Chaplin, W. I. F. David, S. Hull, G. D. Price, and J. N. Street. *Compressibility of FeSi between 0 and 9 GPa, determined by high-pressure time-of-flight neutron powder diffraction*. J. Phys.: Condens. Matter **7**, L475 (1995)
- [158] A. E. Petrova, V. N. Krasnorussky, W. M. Yuhasz, T. A. Lograsso, and S. M. Stishov. *Elastic properties of MnSi, FeSi and CoSi*. Journal of Physics: Conference Series **273**(1), 012056 (2011)
- [159] M. F. Hundley, P. C. Canfield, J. D. Thompson, Z. Fisk, and J. M. Lawrence. *Hybridization gap in  $Ce_3Bi_4Pt_3$* . Phys. Rev. B **42**(10), 6842 (1990)

- [160] J. Beille, M. B. Maple, J. Wittig, Z. Fisk, and L. E. DeLong. *Suppression of the energy gap in  $\text{SmB}_6$  under pressure*. Phys. Rev. B **28**(12), 7397 (1983)
- [161] V. V. Moshchalkov, I. V. Berman, N. B. Brandt, S. N. Pashkevich, E. V. Bogdanov, E. S. Konovalova, and M. V. Semenov.  *$\text{SmB}_6$  at high pressures: The transition from insulating to the metallic Kondo lattice*. Journal of Magnetism and Magnetic Materials **47-48**, 289 (1985)
- [162] J. M. Tomczak, K. Haule, and G. Kotliar. *Signatures of electronic correlations in iron silicide*. Proceedings of the National Academy of Sciences **109**(9) (2012)
- [163] L. Voadlo, G. D. Price, and I. G. Wood. *Band structure and electronic properties of  $\text{FeSi}$  and  $\alpha\text{-FeSi}_2$* . J. Appl. Phys. **76**, 2837 (1994)
- [164] H. von Känel, M. Mendik, K. A. Maeder, N. Onda, S. Goncalves-Conto, C. Schwarz, G. Malegori, L. Miglio, and F. Marabelli. *Elastic and vibrational properties of pseudomorphic  $\text{FeSi}$  films*. Phys. Rev. B **50**, 3570 (1994)
- [165] H. von Känel, K. A. Mader, E. Müller, N. Onoda, and H. Sirringhaus. *Structural and electronic properties of metastable  $\text{FeSi}_{1+x}$  films on  $\text{Si}(111)$* . Phys. Rev. B **45**, 13807 (1992)
- [166] L. Voadlo, G. D. Price, and I. G. Wood. *Crystal structure, compressibility and possible phase transitions in  $\varepsilon\text{-FeSi}$  studied by first-principles pseudopotential calculations*. Acta Crystallogr. B **55**, 484 (1999)
- [167] M. Ishii, M. Aono, S. Muranaka, and S. Kawai. *Raman spectra of metallic and semiconducting metal hexaborides ( $\text{MB}_6$ )*. Solid State Communications **20**(4), 437 (1976)
- [168] V. G. Hadjiev, M. N. Iliev, K. Sasmal, Y.-Y. Sun, and C. W. Chu. *Raman spectroscopy of  $\text{RFeAsO}$  ( $R = \text{Sm}, \text{La}$ )*. Phys. Rev. B **77**(22), 220505 (2008)
- [169] A. Köhler, G. Behr, J. Werner, D. Koks, R. Klingeler, N. Leps, J. Haman-Borrero, and B. Büchner. *Preparation and Analysis of the new Superconductors  $\text{RO}_{1-x}\text{Fe}_x\text{FeAs}$  ( $R=\text{La}, \text{Ce}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}$ )*. D. B. Brunner (Ed.), *Verhandlungen DPG, VI*, vol. 44. Deutsche Physikalische Gesellschaft, 2009
- [170] S. Riggs, C. Tarantini, J. Jaroszynski, A. Gurevich, A. Palenzona, M. Putti, T. D. Nguyen, and M. Affronte. *Specific heat investigation in high magnetic field of the magnetic ordering of the rare-earth lattice in  $\text{RFeAsO}$  : The case of  $\text{Sm}$* . Phys. Rev. B **80**(21), 214404 (2009)
- [171] R. Zeyher and G. Zwicknagl. *Superconductivity-induced phonon self-energy effects in high- $T_c$  superconductors*. Zeitschrift für Physik B Condensed Matter **78**, 175 (1990)

- [172] J. Bardeen, L. N. Cooper, and J. R. Schrieffer. *Theory of Superconductivity*. Phys. Rev. **108**(5), 1175 (1957)
- [173] K. Haule, J. H. Shim, and G. Kotliar. *Correlated Electronic Structure of  $\text{LaO}_{1-x}\text{F}_x\text{FeAs}$* . Phys. Rev. Lett. **100**(22), 226402 (2008)
- [174] H. S. Jeevan, Z. Hossain, D. Kasinathan, H. Rosner, C. Geibel, and P. Gegenwart. *Electrical resistivity and specific heat of single-crystalline  $\text{EuFe}_2\text{As}_2$  : A magnetic homologue of  $\text{SrFe}_2\text{As}_2$* . Phys. Rev. B **78**(5), 052502 (2008)
- [175] X. H. Chen, T. Wu, G. Wu, R. H. Liu, H. Chen<sup>1</sup>, and D. F. Fang. *Superconductivity at 43 K in  $\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$* . Nature (2008)
- [176] K.-Y. Choi, D. Wulferding, P. Lemmens, N. Ni, S. L. Bud'ko, and P. C. Canfield. *Lattice and electronic anomalies of  $\text{CaFe}_2\text{As}_2$  studied by Raman spectroscopy*. Phys. Rev. B **78**(21), 212503 (2008)
- [177] G. F. Chen, Z. Li, D. Wu, G. Li, W. Z. Hu, J. Dong, P. Zheng, J. L. Luo, and N. L. Wang. *Superconductivity at 41 K and Its Competition with Spin-Density-Wave Instability in Layered  $\text{CeO}_{1-x}\text{F}_x\text{FeAs}$* . Phys. Rev. Lett. **100**(24), 247002 (2008)
- [178] Anupam, P. L. Paulose, H. S. Jeevan, C. Geibel, and Z. Hossain. *Superconductivity and magnetism in K-doped  $\text{EuFe}_2\text{As}_2$* . Journal of Physics: Condensed Matter **21**(26), 265701 (2009)
- [179] T. Yildirim. *Strong Coupling of the Fe-Spin State and the As-As Hybridization in Iron-Pnictide Superconductors from First-Principle Calculations*. Phys. Rev. Lett. **102**(3), 037003 (2009)
- [180] X. F. Wang, T. Wu, G. Wu, H. Chen, Y. L. Xie, J. J. Ying, Y. J. Yan, R. H. Liu, and X. H. Chen. *Anisotropy in the Electrical Resistivity and Susceptibility of Superconducting  $\text{BaFe}_2\text{As}_2$  Single Crystals*. Phys. Rev. Lett. **102**(11), 117005 (2009)
- [181] A. Akrap, J. J. Tu, L. J. Li, G. H. Cao, Z. A. Xu, and C. C. Homes. *Infrared phonon anomaly in  $\text{BaFe}_2\text{As}_2$* . Phys. Rev. B **80**(18), 180502 (2009)
- [182] H. Li, W. Tian, J. L. Zarestky, A. Kreyssig, N. Ni, S. L. Bud'ko, P. C. Canfield, A. I. Goldman, R. J. McQueeney, and D. Vaknin. *Magnetic and lattice coupling in single-crystal  $\text{SrFe}_2\text{As}_2$  : A neutron scattering study*. Phys. Rev. B **80**(5), 054407 (2009)
- [183] A. Jesche, N. Caroca-Canales, H. Rosner, H. Borrmann, A. Ormeci, D. Kasinathan, H. H. Klauss, H. Luetkens, R. Khasanov, A. Amato, A. Hoser, K. Kaneko, C. Krellner, and C. Geibel. *Strong coupling between magnetic and structural order parameters in  $\text{SrFe}_2\text{As}_2$* . Phys. Rev. B **78**(18), 180504 (2008)

- [184] H. Raffius, E. Mörsen, B. Mosel, W. Müller-Warmuth, W. Jeitschko, L. Terbüchte, and T. Vomhof. *Magnetic properties of ternary lanthanoid transition metal arsenides studied by Mössbauer and susceptibility measurements*. Journal of Physics and Chemistry of Solids **54**(2), 135 (1993)
- [185] K. Kaneko, A. Hoser, N. Caroca-Canales, A. Jesche, C. Krellner, O. Stockert, and C. Geibel. *Columnar magnetic structure coupled with orthorhombic distortion in the antiferromagnetic iron arsenide  $\text{SrFe}_2\text{As}_2$* . Phys. Rev. B **78**(21), 212502 (2008)
- [186] E. Fawcett. *Spin-density-wave antiferromagnetism in chromium*. Rev. Mod. Phys. **60**(1), 209 (1988)
- [187] J. Herrero-Martín, V. Scagnoli, C. Mazzoli, Y. Su, R. Mittal, Y. Xiao, T. Brueckel, N. Kumar, S. K. Dhar, A. Thamizhavel, and L. Paolasini. *Magnetic structure of  $\text{EuFe}_2\text{As}_2$  as determined by resonant x-ray scattering*. Phys. Rev. B **80**(13), 134411 (2009)
- [188] J. L. Niedziela, D. Parshall, K. A. Lokshin, A. S. Sefat, A. Alatas, and T. Egami. *Phonon softening near the structural transition in  $\text{BaFe}_2\text{As}_2$  observed by inelastic x-ray scattering*. Phys. Rev. B **84**, 224305 (2011)
- [189] G. Turrell. *Infrared and Raman Spectra of Crystals*. Academic Press, London New York, 1972



# Lebenslauf

Name: Ivan Jursic

Geboren: 19.09.1975

Geburtsort: Herford

Familienstand: Ledig

Staatsangehörigkeit: Deutsch

1982 – 1986 Besuch der Grundschule Stiftberg, Herford

1986 – 1995 Besuch des Königin-Mathilde Gymnasiums, Herford

1995 Erwerb der Allgemeinen Hochschulreife

1995 – 1996 Wehrdienst in Hessisch Lichtenau und Diez

1996 – 2004 Studium Dipl.-Physik, Braunschweig

2001 Vordiplom

2003 – 2004 Anfertigung der Diplom-Arbeit „Magnetische und elektronische Eigenschaften von Mn-implantiertem  $\text{TiO}_2$ “

2004 Abschluß des Physikstudiums und Erlangung des akademischen Grades „Diplom-Physiker“

2005–2009 Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Physik der Kondensierten Materie in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. J. Schoenes, Braunschweig

2010–2013 Wissenschaftlicher Mitarbeiter an der Physikalisch-Technischen Bundesanstalt in der Arbeitsgruppe „Angewandte Thermometrie“ von Dr. Rudtsch, Berlin





# Veröffentlichungen

## Publikationen

M Klein, D Menzel, K Doll, M Neef, D Zur, I Jursic, J Schoenes and F Reinert  
*Photoemission spectroscopy across the semiconductor-to-metal transition in FeSi*  
 New J. Phys. **11** No 2 (February 2009) 023026 (16pp)

D. Zur, D. Menzel, I. Jursic, J. Schoenes, L. Patthey, M. Neef, K. Doll, and G. Zwicknagl  
*Absence of Kondo resonance in high-resolution photoemission spectra of monocry-*  
*stalline  $Fe_{1-x}Co_xSi$*   
 Phys. Rev. B **75**, 165103 (2007)

Menzel D, Zur D, Jursic I, Schoenes J, Patthey L, Neef M and Doll K  
*Full gap opening in single crystalline  $Fe_{1-x}Co_xSi$  evidenced by high-resolution pho-*  
*toemission*  
 Journal of Magnetism and Magnetic Materials **310**, 368 (2007)

F. Iacomi, N. Apetroaei, G. Calin, Gh. Zoderiu, M. M. Cazacu, C. Scarlat, V. Goian, D. Menzel, I. Jursic and J. Schoenes  
*Structure and surface morphology of Mn-implanted  $TiO_2$*   
 Thin Solid Films **515**, 6402 (2007)

D. Menzel, I. Jursic, J. Schoenes, F. Iacomi, and D. Cacaina  
*Room-temperature ferromagnetism in Mn-implanted  $TiO_2$*   
 phys. stat. sol. (c) **3**, 4119 (2006)

## Tagungsbeiträge

I.Jursic, M. Müller und S. Rudtsch  
*Effects influencing the stability of Pt resistance thermometers - Impurities and*  
*Oxidation*  
 TEMPMEKO 2013, Madeira (2013)

I. Jursic  
*Auswirkung der Oxidation von Platin auf die Stabilität von Platin-Widerstands-*  
*thermometern*  
 Temperatur2013, Berlin (2013)

Ivan Jursic, Dirk Menzel, Joachim Schoenes und Klaus Doll

*Raman study of FeSi under high pressures up to 35 GPa*

DPG Frühjahrstagung, Dresden (2009)

D. Menzel, M. Klein, K. Doll, M. Neef, D. Zur, I. Jursic, J. Schoenes und F. Reinert

*Semiconductor-to-metal transition in FeSi observed using high-resolution photoemission spectroscopy*

DPG Frühjahrstagung, Dresden (2009)

Ivan Jursic, Joachim Schoenes, Zbigniew Bukowski und Janusz Karpinski

*Raman spectroscopic studies on single crystals of the iron-based superconductor  $\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$*

DPG Frühjahrstagung, Dresden (2009)

Ivan Jursic, Ana Maria Racu, Dirk Menzel und Joachim Schoenes

*Raman study of FeSi under high pressures up to 15 GPa*

DPG Frühjahrstagung, Berlin (2008)

I. Jursic, D. Menzel, P. Popovich, A. Boris und J. Schoenes

*Optical investigations on  $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Si}$  single crystals using Raman spectroscopy under high pressure and far-infrared ellipsometry*

DPG Frühjahrstagung, Regensburg (2007)

D. Zur, I. Jursic, D. Menzel, L. Patthey und J. Schoenes

*High-resolution Fermi-Edge and energy dependent photoemission spectra of  $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Si}$*

DPG Frühjahrstagung, Dresden (2006)

D. Menzel, F. Iacomi, D. Cacaina, I. Jursic und J. Schoenes

*Migration of Mn atoms by thermal treatment of ferromagnetic Mn-implanted  $\text{TiO}_2$  single crystals*

DPG Frühjahrstagung, Dresden (2006)

I. Jursic, T. Donig, A.-M. Racu, D. Menzel und J. Schoenes

*Electron-Phonon Coupling in  $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Si}$  as derived from Raman-Spectroscopy*

DPG Frühjahrstagung, Dresden (2006)

Ivan Jursic, Dirk Menzel und Joachim Schoenes

*Ultraviolette Photoelektronen-Spektroskopie von  $\text{Mn}:\text{TiO}_2$*

DPG Frühjahrstagung, Berlin (2005)

D. Menzel, I. Jursic und J. Schoenes

*Ferromagnetische Ordnung oberhalb Raumtemperatur in  $\text{TiO}_2$  durch Mn-Implantation*

DPG Frühjahrstagung, Berlin (2005)

I. Jursic, D. Zur, M. Marutzky, D. Menzel und J. Schoenes

*Magnetische und magneto-optische Eigenschaften von  $\text{Cr}_x\text{Pt}_{1-x}/\text{Pt}$ -Multischichtsystemen*

DPG Frühjahrstagung, Regensburg (2004)

D. Zur, I. Jursic und J. Schoenes

*Herstellung und elektronische Strukturen von  $\text{Cr}_x\text{Pt}_{1-x}/\text{Pt}$ -Multischichtsystemen*

DPG Frühjahrstagung, Regensburg (2004)